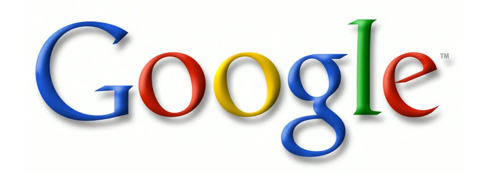
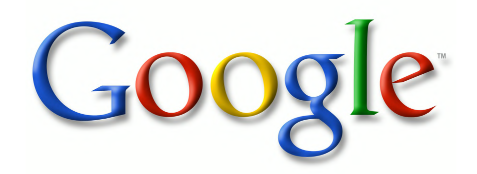




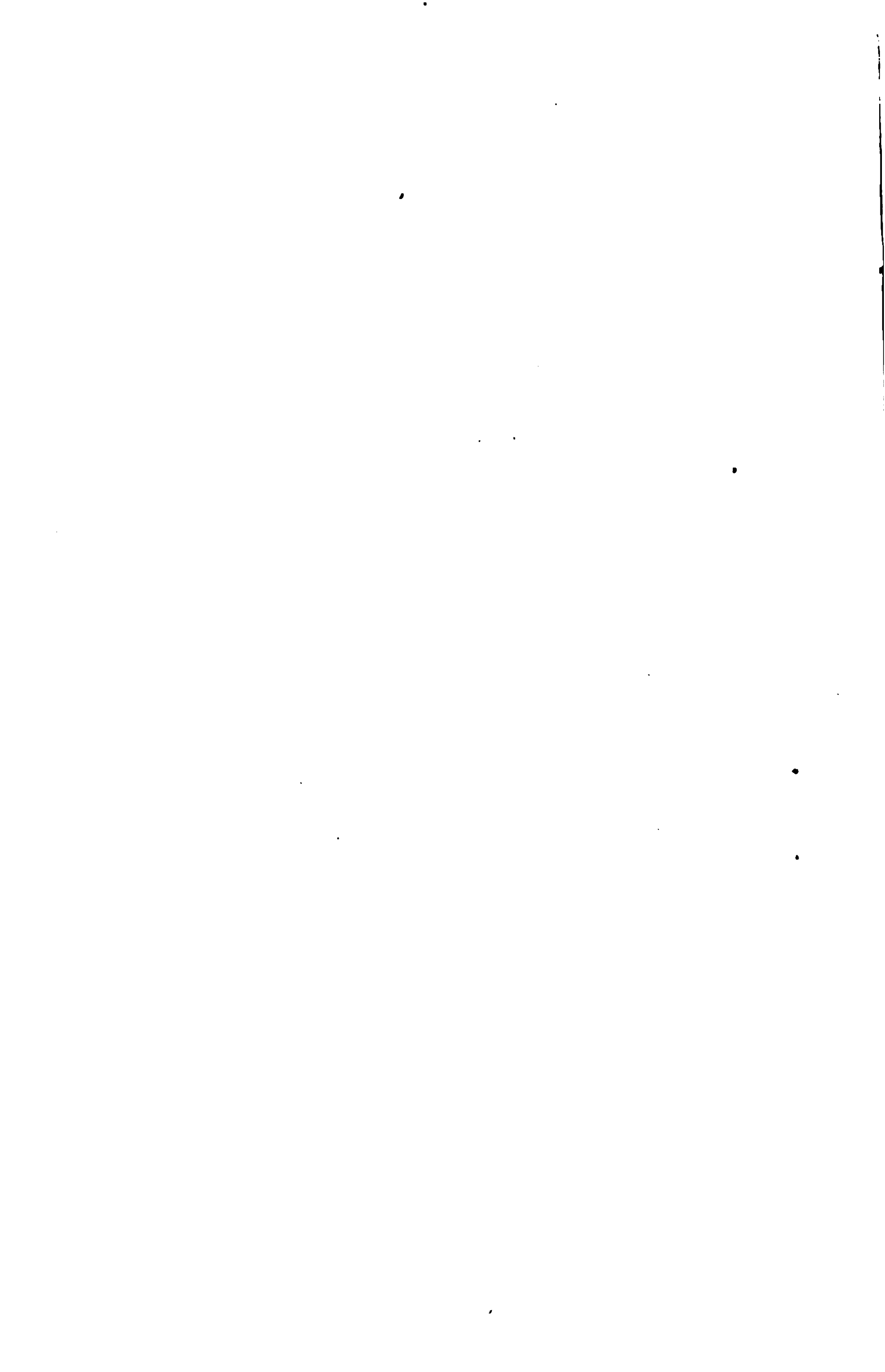

BERKELEY
LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA













CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN.

Herausgegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT
an der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.

---

1. Band:

DIE KETENE.

Von

Professor Dr. H. Staudinger
an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1912.

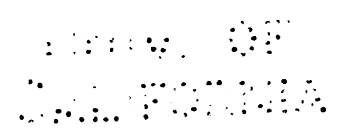
DIE KETENE.

Von

Professor Dr. H. STAUDINGER

an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

MIT 8 FIGUREN IM TEXT.

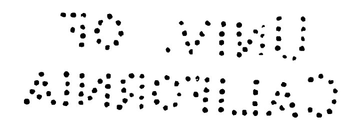




STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1912.



Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Gerne bin ich der Aufforderung von Herrn Prof. Dr. J. Schmidt gefolgt, für die Sammlung „Chemie in Einzeldarstellungen" eine zusammenhängende Schilderung der Ketene zu geben. Es wird dadurch möglich, sowohl die Arbeiten anderer Autoren, die sich mit diesem Gebiet befaßt haben, wie auch die eigenen Untersuchungen zusammenhängend behandeln zu können; sodann wird mir dabei auch Gelegenheit geboten, eine Reihe von Beobachtungen in diesem Zusammenhang zu veröffentlichen, die bis jetzt noch nicht publiziert worden sind.

Die Untersuchungen von meiner Seite wurden im Straßburger Chemischen Institut begonnen und dann hier in dem Laboratorium der Technischen Hochschule fortgeführt. Ich möchte diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne Herrn Professor Thiele meinen wärmsten Dank für die wertvollen Ratschläge auszusprechen, mit denen er diese Untersuchungen bei deren Beginn gefördert hat. Ebenso sehr danke ich auch Herrn Geheimen Rat Engler für die Anteilnahme, die er der weiteren Fortführung der Arbeiten, und hauptsächlich der Ausarbeitung des Kapitels über die Autoxydation der Ketene, widmete.

An den Untersuchungen haben sich eine Anzahl Mitarbeiter beteiligt, denen ich bei dieser Gelegenheit für alle ihre Hilfe aufs herzlichste danken möchte. Die Namen der einzelnen Herren und ihr Anteil an den Untersuchungen gehen aus den Fußnoten hervor.

Karlsruhe, März 1912.

H. Staudinger.



Inhalt.

III. Teil.

Seite

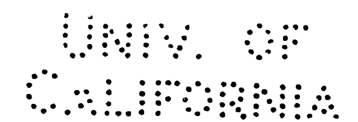
Ueber die Reaktionsfähigkeit von ungesättigten Verbindungen.

IV. Teil.

Beziehung von Ketenen zu anderen Körperklassen.

V. Teil.

Die einzelnen Ketene.



Einleitung.

Es kann als eine wichtige Aufgabe der synthetischen organischen Chemie betrachtet werden, Verbindungen herzustellen, die neuartige Kombinationen von Kohlenstoffatomen unter sich oder mit anderen Elementen enthalten, und deren Eigenschaften zu studieren. Diese Verbindungen werden um so mehr Interesse verdienen, je einfacher sie sind. Darum können solche Untersuchungen in der Regel auch nicht mit Naturstoffen vorgenommen werden, weil diese zumeist sehr kompliziert gebaut sind. Ferner werden sie nur in den seltensten Fällen zu direkt praktisch verwertbaren Resultaten für die technische Herstellung von organischen Produkten führen. Aber gerade bei einfachem Bau der Körper eignen sich solche Untersuchungen, um neue Einblicke in die Reaktionsmöglichkeiten organischer Verbindungen zu vermitteln; und Erkenntnisse, die hier gewonnen werden, können dann auch für die anderen wichtigen Aufgaben der organischen Chemie von fruchtbarem Einfluß sein.

Unter diesem Gesichtspunkt wollen auch die Untersuchungen über die Ketene angesehen werden. Die Darstellung von Körpern der Zusammensetzung $R_2C{=}C{=}O$ hatte anfangs nur das Interesse, daß ungesättigte Ketone mit derartiger Bindung nicht bekannt waren. Die Ketene zeigten aber bei näherem Studium eine ganz überraschende Reaktionsfähigkeit und eine Mannigfaltigkeit in ihren Umsetzungen, wie sie bisher bei organischen Verbindungen nur wenig beobachtet worden ist und wie sie z. B. der Diazoessigester oder die Grignardschen Verbindungen aufweisen.

Dies rechtfertigt es, wenn die Ketene und ihre Eigenschaften in dieser Broschüre gesondert behandelt werden.

Die Ketene sind sehr unbeständige Körper, die bei Einwirkung von Feuchtigkeit, z. T. auch schon von Luftsauerstoff, rasch verändert werden. Manche der Körper sind nur bei sehr tiefen Temperaturen haltbar und polymerisieren sich schon bei Zimmertemperatur sehr schnell. Das Arbeiten mit den Ketenen ist deshalb in vielen Fällen recht erschwert. Bei allen Versuchen muß Luftfeuchtigkeit sorgfältig ausgeschaltet werden und bei den autoxydabeln Ketenen auch jede Spur von

Sauerstoff; die betreffenden Untersuchungen wurden daher in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

Infolge der hohen Reaktionsfähigkeit ist auch die Gewinnung der Ketene oft mit Schwierigkeiten verknüpft, und obwohl eine ganze Reihe von Methoden zur Darstellung zur Verfügung stehen, sind bisher doch nur eine kleine Anzahl von Ketenen in reinem Zustand isoliert worden. In der nachstehenden Tabelle sind die bisher dargestellten Vertreter angeführt, dabei auch einige, deren Darstellung noch nicht glückte, die aber wegen ihrer Zusammensetzung Interesse verdienen.

Die einzelnen Reaktionen der Ketene lassen sich größtenteils in einige wenige Gruppen unterordnen; außer den Polymerisations- und Autoxydationsreaktionen gehört zu den charakteristischen Eigenschaften der Ketene ihr leichter Uebergang in Säuren und Säurederivate, so daß man sie geradezu als monomolekulare Anhydride von Säuren bezeichnen kann.

$$R_2C{=}CO \rightarrow R_2CHCOOH$$

Zu zahlreichen neuen Körpern hat weiter die Anlagerung von Ketenen an ungesättigte Verbindungen geführt, und es sind auf diese Weise besonders Vierringderivate in größerer Anzahl leicht zugänglich geworden.

In einer solchen Gruppierung werden auch im folgenden die Reaktionen der Ketene besprochen. Da aber bei dieser Behandlung jedes einzelne Keten mit seinen charakteristischen Merkmalen hinter der allgemeinen Betrachtungsweise zurücktreten muß, so wird in einem letzten Kapitel jedes Keten gesondert mit seinen wichtigsten Reaktionen noch einmal beschrieben.

Da die Ketene so verschiedenartig reagieren können, so zeigen sie auch Beziehungen zu den verschiedensten organischen Verbindungen. Sie haben sowohl in ihrer Darstellungsweise wie in ihren Reaktionen sehr viel Gemeinsames mit den Körpern mit Zwillingsdoppelbindung, hauptsächlich mit den Isocyanaten:

$$R_2C:C:O; \quad RN:C:O$$

Weiter stehen sie, wie erwähnt, zu den Säuren in naher Beziehung, und dann können die Ketene auch als Substitutionsprodukte des Aethylens aufgefaßt werden, da alle ihre Reaktionen an der Aethylenbindung vor sich gehen. Endlich lassen sich auch, wie untenstehende Tabelle schon andeutet, Vergleiche zwischen den Ketenen und den Carbonylverbindungen ziehen, und man kann, entsprechend der Unterscheidung dieser Körper in Aldehyde und Ketone, auch die Ketene in zwei Hauptgruppen trennen, in die Aldo- und Ketoketene[1]). Dem Ketoncarbonester entspricht

[1]) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 41; 1906 (1908).

demnach der Ketencarbonester; Ketene, die den Chinonen analog gebaut wären, die Chinoketene, ebenso Ketene, die mit den Säurederivaten zu vergleichen wären, sind nicht bekannt.

Diese Einteilung der Ketene ist nicht nur eine rein schematische; denn gerade so wie die Aldehyde und Ketone verschiedene Reaktionen aufweisen, so zeigen auch die einzelnen Klassen der Ketene unter sich große Unterschiede. Man bemerkt dies schon in ihren physikalischen Eigenschaften. Das Keten ist farblos, ebenso das Kohlensuboxyd und der Aethylketencarbonester, (im folgenden werden diese Verbindungen, die dem Keten sehr nahe stehen, auch als Aldoketene bezeichnet). Die Ketoketene sind dagegen farbig[1]). *Die C : C : O-Gruppe* hat danach in einigen Fällen *chromophore* Eigenschaften, wie z. B. die gekreuzte Doppelbindung bei den Fulvenen.

Um auch die anderen physikalischen Eigenschaften[2]) kurz zu erwähnen, so sind die Ketene zum Teil gasförmige, zum Teil flüssige und feste Körper; die flüchtigen Verbindungen haben einen außerordentlich unangenehmen, erstickenden Geruch. In organischen, indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Aether, Petroläther, lösen sie sich leicht und unverändert auf, nicht dagegen in Alkoholen, die mit Ketenen selbst lebhaft reagieren.

Was den Siedepunkt betrifft, so liegt er auffallenderweise niedriger als der der entsprechend zusammengesetzten carbonylhaltigen Verbindungen, obwohl diese ein Kohlenstoffatom weniger enthalten.

Infolge der mannigfaltigen Beziehungen der Ketene zu anderen Verbindungen der organischen Chemie sind sie bei ihrer Behandlung in den Lehrbüchern bisher ganz verschieden eingeordnet worden.

In der neuesten Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson[3]) werden die Ketene bei den ungesättigten Ketonen angeführt, ein Verfahren, das formell richtig ist, das aber im Hinblick darauf, daß die Ketene keine Carbonylreaktionen zeigen, irreführend sein kann.

---

[1]) Die Farbe der Ketoketene vertieft sich bei Ersatz des Methyls durch Phenyl, noch mehr durch die Diphenylengruppe. Aehnliches ist bei den Fulvenen und Fluorenderivaten beobachtet worden. S. Thiele, Ber. **33**, 666 [1900]. Ann. **347**; 249 [1906].

[2]) Sonstige physikalische Konstanten wurden noch nicht bestimmt; es sind aber derartige Untersuchungen in Aussicht genommen, wenn sie auch infolge der Empfindlichkeit der Ketene Schwierigkeiten bereiten. Nur über das Kohlensuboxyd (vgl. O. Diels u. P. Blumberg, Ber. **41**; 82 (1908) liegen folgende Angaben vor: Spez. Gew. $d^0 = 1{,}1137$; Molekularrefraktion: $M_D = 16{,}6$. Molekulardispersion: $M_\gamma - M_\alpha = 0{,}738$ (0,862).

[3]) Victor Meyer u. Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., 1907, 1. Bd., I. Teil, S. 1031.

Name	Aldoketene	Schmp.	Siedep.	Farbe	Aldehyde	Siedep.
Keten	$H_2C=CO$	-151°	-56°	farblos	$H_2C=O$	-21°
Methylketen	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}>C=CO$	—	$>0^\circ$	farblos? [1]	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}>C=O$	$+21^\circ$
Aethylketen	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{H}>C=CO$	—	?	?	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{H}>C=O$	$+49^\circ$
Phenylketen	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}>C=CO$	—	?	?	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}>C=O$	$+179^\circ$
	Ketoketene				**Ketone**	
Dimethylketen	$(CH_3)_2C=CO$	-98°	$+34^\circ$	hellgelb	$(CH_3)_2C=O$	$+56{,}5^\circ$
Diäthylketen	$(C_2H_5)_2C=CO$	—	$+91-92^\circ$	grüngelb	$(C_2H_5)_2C=O$	$+103^\circ$
Phenylmethylketen	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}>C=CO$	—	$+74^\circ$ b. 15 mm	hellorange	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}>C=O$	$+90^\circ$ bei 15 mm
Diphenylketen	$(C_6H_5)_2C=CO$	$>0^\circ$	$+146^\circ$ b. 12 mm	orange [2]	$(C_6H_5)_2C=O$	$+162^\circ$ bei 12 mm
Diphenylenketen	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{\mid \atop C_6H_4}>C=CO$	90°	—	granatrot [3]	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{\mid \atop C_6H_4}>C=O$	Schmp. 84°
Methyl-vinyl-keten	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2=CH}{CH_3}>C=CO$	—	—	gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2=CH}{CH_3}>C=O$	34° [4] bei 120 mm

	Sonstige Ketene				Sonstige C : O-Verbindungen	
Aethylketencarbonester	$\begin{matrix}C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}>C=CO$	$-58°$	$+48$ b. 15 mm	farblos	$\begin{matrix}C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}>C=O$ [5])	$+75°$ bei 20 mm
Diphenyldiketen	$C_6H_5C=CO$ | $C_6H_5C=CO$	—	—	—	$C_6H_5C=O$ | $C_6H_5C=O$	Schmp. 90°
Dichlorketen	$Cl_2C=CO$	—	—	—	$Cl_2C=O$	$+8°$
Phenylmethoxyketen	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3O\end{matrix}>C=CO$	—	—	—	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3O\end{matrix}>C=O$	$+199°$
Kohlensuboxyd	$OC=C=CO$	$-107°$	$+7°$	farblos	$O=C=O$	$-79°$
Dimolekulares Kohlenoxyd	$OC=CO$	—	—	—	$O=C=O$	$-79°$
Dioxochinodimethan	$CO=C_6H_4=CO$	—	—	—	$O=C_6H_4=O$	Schmp. 116°
Diphenyloxochinodimethan	$(C_6H_5)_2C=C_6H_4=CO$	—	—	—	$(C_6H_5)_2C=C_6H_4=O$	Schmp. 167—168°

---

[1]) Das Methylketen ist in konz. Lösung farblos. Sehr häufig haben aber die Lösungen eine schwach gelbbraune Farbe, die wohl von Zersetzungsprodukten herrührt.

[2]) In festem Zustand goldgelb.

[3]) In geschmolzenem Zustand ist das Keten rot; die Kristalle sind dunkelorange.

[4]) C. Blaise u. M. Maire, Ch. Z. 1908 I; 1618.

[5]) Ch. Z. 1904 II; 1706.

In dem ersten Band des Richter-Anschützschen [1]) Lehrbuchs sind dagegen die Ketene im Anschluß an die Isocyanate behandelt; so viel Reaktionen beide Körperklassen auch gemeinsam haben, so müssen naturgemäß eine Reihe von wichtigen Reaktionen bei dieser Behandlung in den Hintergrund treten.

Bernthsen [2]) endlich faßt in seinem Lehrbuch die Ketene als monomolekulare Säureanhydride auf, wo dadurch ja gerade auf eine für den Anfänger besonders wesentliche Beziehung aufmerksam gemacht wird.

Endlich wäre es auch möglich, die Ketene als eine Gruppe von Aethylenverbindungen zu beschreiben. Da keine dieser Anordnungen aber völlig den Eigenschaften der Ketene Rechnung tragen kann, so dürfte es sich wohl am zweckmäßigsten erweisen, die Ketene, Körper mit der Gruppe C : C : O, gesondert zu behandeln, vielleicht im Anschluß an die verschiedenen Gruppen von Carbonylverbindungen.

Die Zahl der Ketene wird zwar immer, infolge ihrer schweren Zugänglichkeit, gering bleiben, und auch praktische Bedeutung wird diesen Körpern deswegen wohl nie zukommen. In ihren Umsetzungen zeigen sie aber eine noch kaum beobachtete Mannigfaltigkeit, und die Zahl ihrer Reaktionen wird sich bei weiterem Studium wohl noch beträchtlich vermehren lassen, so daß sich eine gesonderte Behandlung in Lehrbüchern wohl bewähren könnte.

[1]) J. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., bearbeitet von R. Anschütz u. G. Schroeter, S. 523.

[2]) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von Prof. Dr. A. Bernthsen, 11. Aufl., bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. A. Darapsky (1911), S. 211.

I. Teil.

Darstellung der Ketene.

1. Kapitel. Darstellung der Ketene aus α-halogensubstituierten Säurehalogeniden.

Die meisten Ketene sind bisher aus halogensubstituierten Säurehaloiden durch Behandeln mit Metallen in hydroxylfreien Lösungsmitteln erhalten worden und entstehen dabei nach folgender Gleichung:

$$R_2CClCOCl + Zn = R_2C = CO + ZnCl_2$$

In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt auf diesem Weg gewonnenen Ketene und ihr Ausgangsmaterial aufgeführt, wobei in der letzten Spalte bemerkt ist, ob die Reindarstellung des Ketens auf diesem Wege gelang, oder ob dasselbe so nur in Lösung erhalten wurde.

Von Metallen ist zu dieser Reduktion am besten Zink in Form von Spänen geeignet, bei schwerer reagierenden Körpern kann auch Zinkwolle mit Vorteil angewandt werden. Zinkstaub dagegen ist nicht brauchbar wegen des Wasser- und Oxydgehalts; auch mittels Magnesium kann die Chlorabspaltung beim Diphenylchloressigsäurechlorid durchgeführt werden; bei den aliphatischen Verbindungen, z. B. beim Bromacetylbromid ist aber die Verwendung dieses Metalls ungünstig, weil Nebenreaktionen dabei sehr stark eintreten [1]. Endlich wirken auch Quecksilber und Silber halogenentziehend auf Säurechloride ein, beide aber sehr langsam.

Als Lösungsmittel bei der Ketendarstellung eignet sich wasserfreier Aether oder Essigester [2]. In diesen Lösungsmitteln sind das Zinkchlorid und Zinkbromid leicht löslich und die Reaktion verläuft deshalb rasch und stürmisch. In Benzol und Toluol dagegen, worin sie unlöslich sind, geht die Einwirkung träg von statten. Hydroxylhaltige Lösungsmittel, wie Alkohol, ebenso aber auch Aceton, sind natürlich nicht brauchbar.

---

[1] Vgl. Staudinger u. J. Kubinsky, Ber. 42; 4213 (1909).

[2] Zur Darstellung von völlig wasser- und alkoholfreiem Essigester destilliert man den gereinigten und mit $CaCl_2$ vorgetrockneten Ester über Phosphorpentoxyd.

Angewandtes Säurehaloid	Keten	Ausbeute in ätherischer Lösung %	
$H_2CBrCOBr$[1]	$H_2C=CO$	ca. 12	rein
$\substack{CH_3\\H}{>}CBrCOBr$[2]	$\substack{CH_3\\H}{>}C=CO$	ca. 6—8	in Lösung
$\substack{C_2H_5\\H}{>}CBrCOBr$[2]	$\substack{C_2H_5\\H}{>}C=CO$	ca. 4—6	in Lösung
$\substack{CH_3\\CH_3}{>}CBrCOBr$[3]	$\substack{CH_3\\CH_3}{>}C=CO$	ca. 38	rein
$\substack{C_6H_5\\H}{>}CClCOCl$[4]	$\substack{C_6H_5\\H}{>}C=CO$	ca. 13	in Lösung
$\substack{C_6H_5\\CH_3}{>}CClCOCl$[5]	$\substack{C_6H_5\\CH_3}{>}C=CO$	ca. 80—90	rein
$\substack{C_6H_5\\C_6H_5}{>}CClCOCl$[6]	$\substack{C_6H_5\\C_6H_5}{>}C=CO$	ca. 95	rein
$\substack{C_6H_4\\\vert\\C_6H_4}{>}CClCOCl$[7]	$\substack{C_6H_4\\\vert\\C_6H_4}{>}C=CO$	ca. 90	rein
$\substack{C_2H_5\\COOC_2H_5}{>}CBrCOCl$[8]	$\substack{C_2H_5\\COOC_2H_5}{>}C=CO$	ca. 34	in Lösung
$ClCO-CBr_2-COCl$[9]	$CO=C=CO$	ca. 80	in Lösung

Die geschilderte Methode hat sich bisher zwar am vorteilhaftesten zur Darstellung von Ketenen erwiesen und ist am meisten angewandt worden, sie hat aber doch einige Nachteile, die ihren Wert stark begrenzen, so daß nicht jedes beliebige Keten danach zu gewinnen ist. Einmal wirkt das bei der Reaktion sich bildende Zinkhaloid polymerisierend auf das gebildete Keten und so entstehen die sich leicht polymerisierenden Ketene, hauptsächlich die Aldoketene, nur in geringer Ausbeute, wie obige Tabelle zeigt. Allerdings ist dies nicht nur durch die Neigung zur Polymerisation verursacht, sondern die Säurechloride

[1]) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. **41**; 594 (1908).
[2]) St. u. H. W. Klever, Ber. **41**; 906 (1908).
[3]) St. u. H. W. Klever, Ber. **39**; 908 (1906).
[4]) St. u. St. Bereza, Ber. **44**; 536 (1911).
[5]) St. u. L. Ruzicka, Ann. **380**; 278 (1911).
[6]) St. Ber. **38**; 1735 (1905).
[7]) St. Ber. **39**; 3062 (1906).
[8]) St. u. St. Bereza, Ber. **42**; 4909 (1909).
[9]) St. u. St. Bereza, Ber. **41**; 4461 (1908).

treten auch in anderer Weise noch in Reaktion und zwar werden sie durch das Zinkhaloid kondensiert. Es entstehen dabei halogenhaltige Körper[1]). Ferner bilden sich in ätherischer Lösung infolge Spaltung des Lösungsmittels bei Gegenwart von Zinkhaloid Ester nach folgender Gleichung:

$$RCOCl + C_2H_5OC_2H_5 = RCOOC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

Eine derartige Bildung von Estern ist schon früher in zahlreichen Fällen beobachtet worden[2]).

Es wurde versucht, diesen Mißstand dadurch zu vermeiden, daß man zur Halogenabspaltung Quecksilber anwandte, von dem man nicht diese Nebenwirkungen erwarten sollte. Aber es ließen sich auch bei diesem Metall keine günstigeren Resultate erreichen; die Halogenabspaltung geht, wie erwähnt, sehr langsam vor sich; beim Diphenylchloressigsäurechlorid ist sie erst nach einigen Tagen, beim Bromisobuttersäurebromid erst nach einigen Wochen beendet; in letzterem Falle hat sich während dieser Zeit das Keten vollständig polymerisiert. Ferner tritt auch hier bei Gegenwart des Quecksilberchlorürs Spaltung des Aethers und infolgedessen Esterbildung ein (z. B. beim Brompropionylbromid).

Eine weitere Beschränkung der Methode besteht darin, daß nicht alle halogensubstituierten Säurehaloide mit Zink reagieren, daß vielmehr die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung sehr stark von der Natur des Halogens abhängig ist.

So sind Chlorverbindungen in einigen Fällen schwer in Reaktion zu bringen. Bromverbindungen sind in allen Fällen reaktionsfähiger als diese; Jodverbindungen, die sehr reaktionsfähig sein sollten, sind noch nicht geprüft. Falls also eine Chlorverbindung nicht reagieren sollte, wie z. B. das Chloracetylchlorid, so kann man die entsprechende Bromverbindung, hier das Bromacetylbromid, zur Ketendarstellung verwenden. Um zu prüfen, ob das Chlor der COCl-Gruppe oder das an der CH_2-Gruppe an der geringen Reaktionsfähigkeit des $CH_2Cl.COCl$ schuld sei, wurden folgende vier Säurehaloide in ihrem Verhalten gegen Zink in ätherischer Lösung geprüft[3]).

Säurehaloid	Gesamtausbeute an Keten
$CH_2BrCOBr$	ca. 12 %
$CH_2BrCOCl$	„ 3,7 „
$CH_2ClCOBr$	—
$CH_2ClCOCl$	—

---

[1]) Vgl. über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid: Combes, Ann. chim. phys. 1887; 109. Compt. rend. 103; 814 [1886].

[2]) Wedekind und Häußermann, Ber. 34; 2081 (1901). Descudé, Compt. rend. 132; 1129 [1901].

[3]) Staudinger u. S. Kubinsky, Ber. 42; 4213 (1909).

Danach sind zur Ketendarstellung die α-bromierten Säurechloride geeigneter als die α-chlorierten Säurebromide. Allerdings ist daraus nicht der Schluß zu ziehen, daß das Halogen in der Säurehaloidgruppe sehr leicht beweglich sei und deshalb in jedem Fall leicht abgespalten würde. Wie später gezeigt wird, ist dies nicht der Fall.

Sehr stark macht sich weiter der *Einfluß von Substituenten für die Ketendarstellung* geltend, so daß nur bestimmt substituierte Säurehaloide in Ketene überzuführen sind. Um das zu zeigen, sei das Verhalten folgender Verbindungen gegen Zink angeführt.

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}$>CClCOCl	reagiert	sehr leicht[1]	in	20 %iger	ätherischer	Lösung	mit	Zink
C_6H_5 C_6H_5>CClCOCl	„	leicht	„	„	„	„	„	„
C_6H_5 CH_3>CClCOCl	„	schwer	„	„	„	„	„	„
H H>CClCOCl	„	nicht	„	„	„	„	„	„
Cl Cl>CClCOCl	„	nicht	„	„	„	„	„	„
COCl . COCl	„	nicht	„	„	„	„	„	„

Danach sind die aromatischen Verbindungen reaktionsfähiger als die aliphatischen[2]). Daß Einführung von Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Halogens gegen Metalle erhöht, ist auch bei einfachen Verbindungen bekannt[3]). Während das Benzylchlorid mit Zink in ätherischer Lösung nicht, und das Diphenylchlormethan nur schwach reagiert, tritt beim Triphenylchlormethan sehr leicht Chlorabspaltung ein unter Bildung von Triphenylmethyl[4]).

---

[1]) Um zu prüfen, ob ein halogensubstituiertes Säurehaloid in Keten überzuführen ist, behandelt man eine ca. 20 %ige ätherische Lösung mit Zinkspänen. Das Eintreten einer Halogenabspaltung ist daran erkenntlich, daß eventuell nach Zusatz einer Spur Wasser oder Quecksilberchlorid nach kurzem Erwärmen Reaktion eintritt, die auch ohne weiteres Erhitzen fortschreitet und die bei größerer Menge sehr stürmisch werden kann.

[2]) Sehr deutliche Unterschiede zeigen sich auch beim Verhalten gegen Quecksilber. Dieses Metall spaltet aus dem Diphenylenchloressigsäurechlorid nach ca. 2 Tagen, aus dem Diphenylchloressigsäurechlorid nach ca. 6 Tagen, aus dem Bromisobuttersäurebromid dagegen erst nach mehreren Wochen das Halogen quantitativ ab.

[3]) Staudinger u. K. Clar u. E. Czako, Ber. 44; 1640 (1911).

[4]) Gomberg, Ber. 33; 3150 [1900].

CH_3CH_2Br [1])	
$C_6H_5CH_2Cl$	Zunahme der
$(C_6H_5)_2CHCl$	Reaktionsfähigkeit
$(C_6H_5)_3CCl$ ↓	

Auffallend ist, daß weder Trichloressigsäurechlorid noch Tribromessigsäurebromid mit Zink [2]) in ätherischer Lösung in Reaktion zu bringen sind [3]). Man sollte erwarten, daß das Halogenatom der CCl_3-Gruppe resp. CBr_3-Gruppe reaktionsfähig sei, da Benzotrichlorid im Gegensatz zu Benzylchlorid mit Zink in Aether reagiert, also hier die Einführung von Chlor die Reaktionsfähigkeit erhöht. In Essigesterlösung erfolgt allerdings bei beiden Verbindungen eine Einwirkung des Zinks, die aber nicht zu dem erwarteten Dichlorketen resp. Dibromketen führt.

$$CCl_3COCl \rightarrow CCl_2{=}CO$$
$$CBr_3COBr \rightarrow CBr_2{=}CO$$

Ueberhaupt versagt die Methode in einer großen Anzahl von Fällen. Aus Oxalylchlorid [4]) sollte man das doppelmolekulare Kohlenoxyd erhalten:

$$\begin{array}{c}O{=}C{-}C{=}O\\ \;\;|\quad\;\; |\\ \;\;Cl\;\;\; Cl\end{array} + Zn \rightarrow O{=}C{=}C{=}O + ZnCl_2$$

Das Chlorid reagiert aber sehr schwer mit Zink, und wenn man bei höherer Temperatur eine Halogenabspaltung erreicht, so erhält man nicht das erwartete Reaktionsprodukt, sondern Kohlenoxyd. Oxalylbromid reagiert wieder leichter, aber bei der Halogenabspaltung wird auch hier nur Kohlenoxyd erhalten [5]). Die Reaktion verläuft in beiden Fällen wahrscheinlich so, daß die Verbindungen unter dem Einfluß des Metallchlorides [6]) zuerst Kohlenoxyd verlieren, und so in Phosgen resp. Kohlenoxybromid übergehen, welch letzteren Verbindungen dann das Halogen entzogen wird.

$$\begin{array}{c}COCl\\ |\\ COCl\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}Cl\\ Cl\end{array}\!\!>CO + CO \rightarrow 2\,CO + ZnCl_2$$

$$\begin{array}{c}COBr\\ |\\ COBr\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}Br\\ Br\end{array}\!\!>CO + CO \rightarrow 2\,CO + ZnBr_2$$

---

[1]) C_2H_5J reagiert mit Zink unter Bildung von Zinkäthyl, allerdings bei anderen Bedingungen.

[2]) Auch mit Quecksilber tritt keine Reaktion ein.

[3]) Nach Versuchen von Herrn Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

[4]) Staudinger, Ber. 41; 3558 [1908].

[5]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Anthes, Karlsruhe.

[6]) Für diese Auffassung spricht die Beobachtung, daß Oxalylchlorid, hauptsächlich aber Oxalylbromid beim Behandeln mit Metallchloriden sehr leicht CO abspalten.

Läßt man, um die Zersetzung des Oxalylbromids durch Schwermetallbromide zu vermeiden, Kalium darauf einwirken, so bildet sich eine äußerst explosive Kaliumverbindung [1]), die event. als Dioxyacetylenkalium anzusehen ist, und die dann ein Anlagerungsprodukt von Kalium an das dimolekulare Kohlenoxyd darstellt [2]).

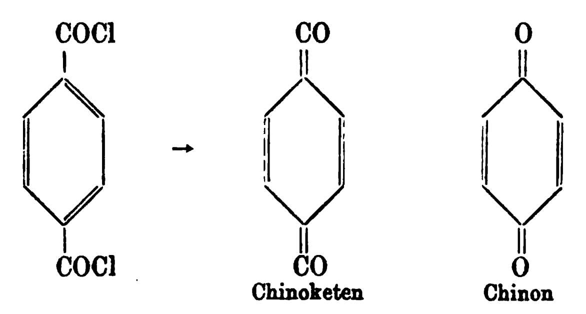
$$\begin{matrix} COBr \\ | \\ COBr \end{matrix} + 4K \rightarrow \begin{matrix} C{=}O \\ \| \\ C{=}O \end{matrix} \begin{matrix} + 2KBr \\ + 2K \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C{-}OK \\ \||| \\ C{-}OK \end{matrix}$$

Aus dem Diphenylmaleinsäurechlorid sollte ein Diketen zu erhalten sein, das in seiner Zusammensetzung dem Benzil entspräche.

$$\begin{matrix} C_6H_5C = CC_6H_5 \\ |\quad\quad | \\ COCl\,COCl \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} C_6H_5C{-}CC_6H_5 \\ \|\quad\| \\ CO\,CO \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} C_6H_5C{-}CC_6H_5 \\ \|\quad\| \\ O\quad O \end{matrix}$$

Obwohl analoge Halogenabspaltungen in 1 : 4-Stellung in anderen Fällen schon mehrfach durchgeführt sind [3]), scheiterte hier die Darstellung der Verbindung an der geringen Reaktionsfähigkeit des Ausgangsmaterials.

Ebenso konnte aus Terephtalsäurechlorid oder aus Terephtalsäurebromid, die das Ausgangsmaterial zur Darstellung des einfachsten Chinoketens [4]) abgeben sollten, das Halogen nicht entfernt werden.



Chinoketen Chinon

Hier sollte eine Halogenabspaltung in 1 : 6-Stellung eintreten, ähnlich wie sie beim Tetraphenyl-p-Xylylenbromid von Thiele und Balhorn durchgeführt worden ist [5]).

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. Anthes, Karlsruhe.

[2]) Ueber das Hexaoxybenzolkalium, das gewöhnliche Kohlenoxydkalium vgl. Nietzki und Benckiser, Ber. 18; 499 u. 1833 [1885].

[3]) J. Thiele, Ann. 306, 108 [1899].

[4]) H. Leuchs und A. Geserick, Ber. 41, 4171 [1908]; ferner H. Leuchs und G. Theodorescu, Ber. 43, 1239 [1910], sie erhielten aus Phloroglucin-dicarbonsäureester und Salpetersäure einen roten Körper, den sie als kompliziertes Derivat eines Chinoketens auffassen. Diese Formulierung dürfte aber nicht zutreffend sein, da man von einem Ketenderivat ganz andere Reaktionen erwarten sollte.

[5]) J. Thiele u. H. Balhorn, Ber. 37; 1463 [1905].

Das Diphenylchlormethan-p-carbonsäurechlorid nimmt seiner Zusammensetzung nach eine Mittelstellung zwischen beiden obengenannten Verbindungen ein, und dem entspricht auch sein Verhalten; es spaltet sich nur das an die $(C_6H_5)_2C$-Gruppe gebundene Chlor ab, und man erhält das Triphenylmethylcarbonsäurechlorid, statt des erwarteten Diphenyloxochinodimethans [1].

$$O{=}C(Cl){-}C_6H_4{-}C(Cl){=}O \quad \text{reagiert nicht.}$$

$$(C_6H_5)_2{=}C(Cl){-}C_6H_4{-}C(Cl){=}O \rightarrow (C_6H_5)_2{=}C{-}C_6H_4{-}C(Cl){=}O$$

$$(C_6H_5)_2{=}C(Cl){-}C_6H_4{-}C(Cl){=}(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2{=}C{=}C_6H_4{=}C{=}(C_6H_5)_2$$

Endlich sind Allenketene nicht darzustellen, weil auf die ungesättigten Säurehaloide in ätherischer Lösung ebenfalls Metall nicht einwirkt. In Essigesterlösung tritt zwar Reaktion ein, führt aber nicht zu den erwarteten Produkten [2].

$$C_6H_5CH{=}CBrCOBr \rightarrow C_6H_5CH{=}C{=}CO$$
$$(CH_3)_2C{=}CBrCOCl \rightarrow (CH_3)_2C{=}C{=}CO$$

Alle die angeführten Verbindungen, die sich nicht durch Zink reduzieren ließen, haben das gemeinsam, daß beide Halogene an ungesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind, und darauf ist auch ihre geringe Reaktionsfähigkeit zurückzuführen. Denn allgemein beobachtet man, daß ein Halogen in derartiger Bindung sehr wenig reaktionsfähig ist. So wirkt z. B. auf folgende Verbindungen Zink in ätherischer Lösung nicht ein.

$$C_6H_5CH{=}CHBr$$
$$(C_6H_5)_2C{=}CCl_2 \qquad C_6H_5C(Cl){=}O \qquad C_6H_4{>}C{-}Br$$
$$ClCH{=}CHCl$$
$$Cl_2C{=}CCl_2$$

Auch in den *Säurehaloiden* steht das *Halogen* an einem ungesättigten Kohlenstoffatom und ist deshalb *fest gebunden*. So ist schon lange bekannt, daß o-Diketone aus Säurechloriden mit Metallen nicht darzustellen sind [3], und es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß

[1] Staudinger u. K. Clar, Ber. 44; 1623 [1911].

[2] St. u. E. Ott, Ber. 44; 1633 [1911].

[3] Bei Einwirkung von Natrium resp. Natriumamalgam auf Säurechloride entstehen keine o-Diketone, sondern es findet eine Reduktion statt, die wie bei der

im Gegensatz zu dem reaktionsfähigen Diphenylchloressigsäurechlorid das Diphenylessigsäurechlorid nicht mit Metall reagiert.

$$(C_6H_5)_2CClCOCl \quad \text{reaktionsfähig} \qquad (C_6H_5)_2CHCOCl \quad \text{nicht reaktionsfähig.}$$

Danach ist sogar auffallend, daß man aus dem Diphenylchloressigsäurechlorid überhaupt das Diphenylketen erhält, und daß das Chlorid mit Metall nicht etwa unter Bildung von Diphenylmethylcarbonsäurechlorid reagiert.

$$(C_6H_5)_2CClCOCl + Zn \rightarrow (C_6H_5)_2C{-}COCl$$

Finkelstein[1]) hat vor kurzem über die Reaktionen von Halogenverbindungen theoretische Gesichtspunkte aufgestellt, wodurch er für dieses auffallende Verhalten eine Erklärung gewinnt. Er geht von der Annahme aus, daß die Bindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff in vielen Fällen ungesättigt seien. Bei dieser Annahme ließe sich dann in dem Diphenylchloressigsäurechlorid ein konjugiertes System nach Art der konjugierten Doppelbindung in folgender Weise konstruieren.

$$(C_6H_5)_2C{-}CCl$$
$$\quad | \quad \| $$
$$\quad Cl \quad O$$

Zink lagert sich an dieses System in 1:4-Stellung an und das entstehende primäre Additionsprodukt führt dann weiter zur Bildung des Ketens.

$$(C_6H_5)_2C{-}CCl \;(Cl,\ O) \rightarrow (C_6H_5)_2C{-}CCl \;(Cl,\ O \cdot Zn \cdot) \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{<}^{Cl}_{OZnCl}$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5)_2C{=}CO$$

Mit dieser Vorstellung stimmt die Beobachtung überein, daß das Bromacetylchlorid im Gegensatz zu dem Chloracetylbromid mit Zink unter Ketenbildung reagiert.

Die Annahme, daß in den Säurehaloiden das Halogen festgebunden ist, dürfte bei der großen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung in allen anderen Fällen wenig plausibel erscheinen, und die oben angeführten Beobachtungen scheinen in Widerspruch zu den üblichen Auffassungen zu stehen, nach denen in den Säurehaloiden gerade das Halogenatom sehr beweglich ist.

Die große Reaktionsfähigkeit der Säurehaloide gegen Wasser, Al-

---

Pinakolinbildung zu höher molekularen Produkten führt, vgl. Klinger u. Schmitz, Ber. 24; 1271 [1891]. Klinger u. Basse, Ber. 31; 1217 [1898].

[1]) H. Finkelstein, Vortrag auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Karlsruhe 1911.

kohol und Amine kann auf andere Ursachen zurückgeführt werden[1]), und wird durch die einfache Annahme erklärt, daß primär Anlagerungen an die ungesättigten Carbonylgruppen stattfinden[2]). So ist z. B. die Bildung einer Säure aus dem Säurechlorid folgendermaßen zu formulieren:

$$\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{RC}}{=}O + HOH = \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{RC}}{<}^{OH}_{OH} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{RC}}{=}O + HCl$$

Anschließend an diese Beobachtungen sei erwähnt, daß infolge der geringen Reaktionsfähigkeit der an einem ungesättigten Kohlenstoff stehenden Halogenatome auch ein anderer Weg zur Darstellung von Keten nicht gangbar ist. Man kann nämlich in asymmetrischen Dichloräthylenderivaten[2]) die CCl_2-Gruppe nicht in eine C:O-Gruppe verwandeln. So ist Tetrachloräthylen und Diphenyldichloräthylen weder mit Silber- oder Quecksilberoxyd noch mit Zinkoxyd in ätherischer oder Essigesterlösung in Reaktion zu bringen.

$$(C_6H_5)_2C{=}CCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CO$$
$$Cl_2C{=}CCl_2 \rightarrow Cl_2C{=}CO$$
$$\searrow OC{=}CO$$

2. Kapitel. Darstellung von Ketenen aus Säurederivaten und Ketonen.

Die allgemeinste Darstellungsmethode von Ketenen wäre die Umwandlung von Säuren und Säurederivaten durch Entziehung von Wasser, Alkohol oder Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$R_2CH\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}:O \quad = \quad R_2C:C:O + HX.$$

Durch solche Abspaltungsreaktionen sind häufig Körper mit Zwillingsdoppelbindungen erhalten worden. So das Phenylisocyanat aus dem Phenylurethan, mittels Phosphorpentoxyd.

$$C_6H_5NH{-}\overset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{|}{C}}:O \quad = \quad C_6H_5N:C:O + C_2H_5OH$$

Ketene werden dagegen nach dieser Methode nur selten gewonnen, weil die Säuren, resp. die Säurederivate zu beständig sind.

---

[1]) Vgl. Staudinger, K. Clar u. E. Czako, Ber. 44; 1640 (1911).

[2]) Nur bei der energischen Einwirkung von Natriumalkoholat wird das Diphenyldichloräthylen in Diphenylessigsäure verwandelt, wobei man primär eine Bildung von Diphenylketen annehmen könnte. Ann. 306; 79.

1. Darstellung von Ketenen aus Säuren, resp. Säureestern.

Es ist noch nie gelungen, aus Säureamiden, resp. -aniliden, durch Abspaltung von Ammoniak resp. Anilin ein Keten darzustellen; und die Realisierung einer solchen Reaktion hat auch bei der großen Verwandtschaft von Ketenen zu Aminen wenig Wahrscheinlichkeit.

Bei Säuren, resp. Säureanhydriden und Säureestern lassen sich dagegen derartige Abspaltungsreaktionen leichter durchführen, allerdings meist nur unter Bedingungen, unter denen die gebildeten sehr unbeständigen Ketene sich polymerisieren oder sonstwie verändert werden. Nur das relativ beständige und leicht flüchtige *Kohlensuboxyd* konnte von Diels und Wolf durch Abspaltung von Alkohol aus dem Malonester[1]) erhalten werden; und zwar wurde Phosphorpentoxyd zur Durchführung der Reaktion angewandt.

$$\begin{matrix} O:C-CH_2-C:O \\ | \qquad\quad | \\ OC_2H_5 \quad OC_2H_5 \end{matrix} = O:C:C:C:O + 2H_2O + 2CH_2:CH_2{}^{2)}$$

Außer dem Diäthylester wurde so der Dimethyl-, Dibenzyl- und Diphenylester der Malonsäure in Kohlensuboxyd übergeführt. Der Oxalessigester erfährt die gleiche Umwandlung, indem er in bekannter Weise Kohlenoxyd abspaltet[3]).

$$COOC_2H_5COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow COOC_2H_5CH_2COOC_2H_5$$

Interessanter ist indessen die Tatsache, daß auch die freie Malonsäure[3]) durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Kohlensuboxyd übergeführt werden kann[4]):

$$\begin{matrix} O{=}C-CH_2-C{=}O \\ | \qquad\qquad | \\ OH \qquad\quad OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O{=}C{=}C{=}C{=}O \\ + \ 2H_2O \end{matrix}$$

---

[1]) Diels u. Wolf, Ber. 39; 689 [1906].

[2]) A. Michael schlug vor (Ber. 39; 1915 [1906]), den Zerfall des Malonesters in anderer Weise zu deuten:

$$H_2C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \rightarrow \begin{matrix} COC_2H_5 \\ \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown \\ CH \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup C \diagdown \\ C \qquad O \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}$$

und das sogenannte Kohlensuboxyd als Lacton der β-Hydroxy-propiolsäure aufzufassen; eine Formulierung, die aber den Eigenschaften dieses Körpers in keiner Weise Rechnung trägt, vgl. O. Diels u. Blumberg, Ber. 41; 82 [1908].

[3]) Diels u. Meyerheim, Ber. 40; 355 [1907].

[4]) Wenn man Malonsäure mit Phosphorpentoxyd im Reagenzrohr erhitzt, kann man die Bildung von Kohlensuboxyd schon am stechenden Geruch erkennen.

Freilich findet neben dieser Umsetzung unter den Versuchsbedingungen die bekannte Spaltung der Malonsäure in Kohlendioxyd [1]) und Essigsäure statt, so daß beide Reaktionen miteinander konkurrieren.

$$\begin{matrix} O{=}C{-}CH_2{-}C{=}O \\ | \qquad\quad | \\ OH \qquad OH \end{matrix} = \begin{matrix} O{=}C \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3C{=}O \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Nach den vorliegenden Beobachtungen scheint der Zerfall der Malonsäure im letzterwähnten Sinne stets begünstigt zu sein, doch lassen sich ohne Schwierigkeit 10—12% der Theorie an reinem Kohlensuboxyd gewinnen, so daß man trotzdem ein bequemes Verfahren zur Darstellung dieses Körpers hat.

In anderen Fällen lassen sich nach dieser Methode mittels Phosphorpentoxyd keine Ketene aus Säuren, resp. Säureestern gewinnen. Essigsäureanhydrid liefert das Polymerisationsprodukt des einfachen Ketens, die Dehydracetsäure [2]).

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O \rightarrow 2\,CH_2 = CO + H_2O \rightarrow \text{Dehydracetsäure.}$$

Leitet man verdünnte Dämpfe von Dichloressigsäure oder Isobuttersäure bei einem Vakuum von ca. 20 mm über Phosphorpentoxyd, so entstehen bei tiefer Temperatur (ca. 100°) die Anhydride der Säuren, bei höherem Erhitzen (220°) tritt völlige Zersetzung ein, und es wurden weder Dimethylketen bzw. Dichlorketen, noch ihre Polymerisationsprodukte beobachtet [3]). Auch Diphenylketen ließ sich durch Behandeln von Diphenylessigsäure mit Phosphorpentoxyd nicht gewinnen [3]).

In diese Gruppe von Reaktionen gehört weiter die Bildung von Dehydracetsäure beim Erhitzen von Acetessigester [4]), und zwar entsteht unter Alkoholaustritt aus diesem Ester wohl das Acetylketen, das sich sofort zu Dehydracetsäure polymerisiert.

---

1) Vgl. Ber. 41; 85 [1908].

2) O. Diels u. G. Meyerheim, Ber. 40, 362 [1907].

3) Nach Versuchen von Herrn Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

4) Auf diese Reaktion haben mich Herr Prof. Bamberger und Herr Geheimrat Claisen in liebenswürdiger Weise aufmerksam gemacht. Um das Acetylketen, das bei der Spaltung des Acetessigesters entstehen sollte, in freiem Zustand zu isolieren, wurden stark verdünnte Dämpfe des Acetessigesters über einen durch elektrischen Strom zum Glühen erhitzten Platindraht geleitet. Es diente dabei eine ähnliche Versuchsanordnung, wie sie von H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 44, 2212 [1911] beschrieben worden ist. Als Reaktionsprodukt wurde auffallenderweise Aceton in größerer Menge neben Spuren von Keten und anderen gasförmigen Produkten (C_2H_4) erhalten, so daß unter diesen Bedingungen der Acetessigester, wie es scheint, nach folgender Gleichung zerfällt:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH_2COOH + C_2H_4 \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

```
                   OC2H5
                  /
2CH3COCH2C:O  =  2CH3COCH:CO  +  2C2H5OH

    CO                              CO
   //                              /  \
  CH        CH.COCH3             HC    CH.COCH3 1)
  |    +    ||           →       ||    |
CH3.C       CO              CH3.C      CO
    \                             \   /
     O                              O
```

2. Darstellung von Ketenen aus Säurechloriden. (Tertiärbasenreaktion.)

Sehr eingehende Versuche liegen über die Darstellung von Ketenen aus Säurechloriden, resp. Säurebromiden vor. Wedekind[2]) ließ starke Tertiärbasen auf Säurechloride einwirken, wobei sich die Salzsäure quantitativ in Form des salzsauren Salzes der Tertiärbase abspalten ließ, aber nie die freien Ketene erhalten wurden[3]), sondern immer Polymerisationsprodukte derselben, so entstand aus dem Acetylchlorid statt des Ketens das vierfach molekulare Produkt, die Dehydracetsäure.

Aus Phenylacetylchlorid entstand nicht das Phenylketen, sondern ein Produkt von dreifachem Molekulargewicht, das sich als Pyrononderivat erwies[4]):

z. B. $3\,C_6H_5CH_2COCl \rightarrow 3\,C_6H_5CH:CO \rightarrow$

```
             CO                                  COH
            /  \                                /  \\
      C6H5C     CHC6H5                    C6H5C     CC6H5
→          ||   |              resp.           ||    |
    C6H5CH2C    CO                     C6H5CH2C     CO
            \  /                                \  /
             O                                   O
```

α-Benzyl-β,β'-Diphenylpyronon.

Auch aus Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Nitrophenylacetylchlorid wurden Pyrononderivate erhalten. Diese Produkte können allerdings ihr Entstehen auch einem Kondensationsprozeß der Säurechloride verdanken,

---

1) Nach Feists Formulierung. Ann. 257; 253 [1890].

2) Ann. 323; 246 [1902] und folgende Arbeiten.

3) Herr Prof. Brühl teilte mir seinerzeit mit, daß er vor langen Jahren die Einwirkung von Triäthylamin auf Acetylchlorid untersucht habe und beim Arbeiten bei tiefer Temperatur ohne Lösungsmittel ein äußerst unangenehm riechendes Gas beobachtet habe, das nach seiner Beschreibung das einfache Keten darstellen mußte: Ich konnte die Versuchsbedingungen, unter denen sich das Keten bildet, nicht wieder auffinden.

4) E. Wedekind, Ann. 378; 261 [1910]. E. Wedekind und J. Häußermann, Ber. 41; 2297 [1908].

so daß sie nicht als Polymerisationsprodukte von Ketenen anzusehen wären[1]). Aus dem Isobuttersäurechlorid endlich bildete sich ein dimolekulares Produkt, das Tetramethyldiketocyclobutan[2]), das auch durch Polymerisation des Dimethylketens gewonnen wird[3]).

$$2(CH_3)_2CHCOCl \rightarrow 2(CH_3)_2C:CO \rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \qquad | \\ \quad\;\; OC-C(CH_3)_2\end{array}$$

Auch ein zweibasisches Säurechlorid, das Adipinsäurechlorid, lieferte beim Behandeln mit Tertiärbasen ein dimolekulares Polymerisationsprodukt von noch nicht aufgeklärter Konstitution[4]).

$$2\begin{array}{l}CH_2-CH_2-COCl\\ |\\ CH_2-CH_2-COCl\end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{l}CH_2-CH:CO\\ |\\ CH_2-CH:CO\end{array}\right]_2$$

Bei gechlorten Säurechloriden, wie beim Phenylchloracetylchlorid und Chloracetylchlorid, führt die Einwirkung von starken Tertiärbasen nicht zu Polymerisationsprodukten, sondern zu einer neuen eigentümlichen Körperklasse, den Keteniumverbindungen, deren Konstitution noch nicht definitiv aufgeklärt ist, denen aber nach E. Wedekind und Miller[5]) eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

$$\begin{array}{c}C_6H_5CCl:C:O\\ +\\ N\\ (C_2H_5)_3\end{array} = \begin{array}{c}C_6H_5CCl-C:O\\ \diagdown\;\diagup\\ N\\ (C_2H_5)_3\end{array} \text{ oder } \begin{array}{c}C_6H_5CCl:C-O\\ \diagdown\;\diagup\\ N\\ (C_2H_5)_3\end{array}$$

Phenylchlorketen-Triäthylium.

Nach den jetzigen Kenntnissen über die Eigenschaften der Ketene ist es auch bei den von Wedekind gewählten Beispielen überhaupt nicht möglich, durch die Tertiärbasenreaktion zu freien Ketenen zu gelangen, weil er von solchen Säurechloriden ausging, deren zugehörige Ketene, als Aldoketene, oder wie das Dimethylketen, sehr unbeständig sind.

Läßt man dagegen starke Tertiärbasen auf solche Säurechloride einwirken, deren entsprechende Ketene sich nicht oder nur schwer polymerisieren, so müßte man diese auch nach dem Wedekindschen Ver-

---

1) E. Wedekind, Ann. 378; 264 [1910].

2) E. Wedekind u. W. Weißwange, Ber. 39; 1631 [1906].

3) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 39; 969 [1906].

4) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Wedekind.

5) E. Wedekind u. M. Miller, Ber. 42; 1269 [1909]. Auch bei Einwirkung von Triäthylamin auf Isobuttersäurechlorid entsteht außer dem Tetramethyldiketocyclobutan (Ber. 39; 1631 [1906]) als Nebenprodukt eine Keteniumverbindung, — das Dimethylketen-Triäthylium.

fahren in freiem Zustand gewinnen können. In der Tat ist so aus Diphenylacetylchlorid fast quantitativ *Diphenylketen* darzustellen [1].

$$(C_6H_5)_2CHCOCl + R_3N \rightarrow (C_6H_5)_2C:CO + R_3NHCl$$

Einer weiteren Ausdehnung war diese Methode bisher nicht fähig; so konnte weder das Phenyl-methoxyketen [2]) noch das Diphenyl-oxochinodimethan [3]) gewonnen werden.

$$\frac{C_6H_5}{CH_3O}{>}CHCOCl + R_3N = \frac{C_6H_5}{CH_3O}{>}C:CO + R_3NHCl$$

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CHC_6H_4COCl + R_3N = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C:C_6H_4:CO + R_3NHCl.$$

Ebenso bildet sich bei Einwirkung einer starken Tertiärbase auf Dichloracetylchlorid kein Dichlorketen, sondern es entsteht wahrscheinlich eine Keteniumverbindung.

Aber nicht nur durch Einwirkung von starken Tertiärbasen, sondern schon allein durch höheres Erhitzen kann man aus Säurehaloiden Halogenwasserstoff abspalten. Bistrzycki und Landtwing [4]) erhielten so aus dem Palmitinsäurechlorid resp. Laurylchlorid Produkte, die das dreifache Mol.-Gewicht des erwarteten Ketens haben; die entsprechenden Ketene werden ja als Aldoketene sehr unbeständig sein.

$$3\,C_{15}H_{31}COCl = \left[\frac{C_{14}H_{29}}{H}{>}C:CO\right]_3 + 3HCl.$$

Geht man dagegen vom Diphenylacetylchlorid aus, und erhitzt dieses auf hohe Temperatur, so kann man das freie Keten, das Diphenylketen, auch hier wieder erhalten [5]); allerdings sehr wenig glatt, da einmal eine vollkommene Trennung der Salzsäure vom Keten sich nicht durchführen läßt, und bei tiefer Temperatur sich beide Körper wieder vereinigen [6]);

$$(C_6H_5)_2CH\,.\,COCl \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C:CO + HCl$$

und da ferner das Säurechlorid noch eine andere Spaltung erleidet, nämlich in Kohlenoxyd und Diphenylchlormethan, das sich weiter in Tetraphenyläthylen zersetzt [7]).

$$2(C_6H_5)_2CHCOCl \rightarrow 2(C_6H_5)_2CHCl + 2CO \rightarrow (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

---

1) Staudinger, Ber. 44; 1619 [1911].
2) St. u. O. Kupfer, Ber. 44; 1639 [1911].
3) St. u. K. Clar, Ber. 44; 1623 [1911].
4) Ber. 42; 4720 [1909].
5) St., Ber. 44; 1619 [1911].
6) Vgl. die analoge Reaktion beim Phenylisocyanat, Hentschel, Ber. 17; 1284 [1884].
7) Die Beobachtung, daß das Säurechlorid beim Erhitzen Kohlenoxyd und Salzsäure abspaltet, ist von Bistrzycki u. Landtwing, Ber. 41; 686 [1908] beschrieben.

Nach alledem erleiden die Säurechloride von allen Säurederivaten die Spaltung am leichtesten, und eventuell können bei Anwendung von Säurebromiden, -jodiden oder -cyaniden noch bessere Erfolge in dieser Beziehung erzielt werden [1]).

3. Darstellung von Keten aus Aceton.

Im Anschluß an diese Spaltungsreaktionen sollen noch zwei Methoden zur Darstellung des einfachen Ketens besprochen werden. Die eine ist kürzlich von Schmidlin [2]) beschrieben worden und besteht darin, daß man Aceton beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine dunkelrot glühende Glasröhre, die mit Tonscherben gefüllt ist, in Keten und Methan spalten kann. Dabei erhält man das Keten in Ausbeuten von 10—14 % und es ist durch dieses Verfahren ein leicht zugänglicher Körper geworden.

$$CH_3COCH_3 = CH_2 : CO + CH_4$$

Erhitzt man zu hoch, so wird das Keten zerstört und zerfällt unter Bildung von Aethylen und Kohlenoxyd:

$$2\,CH_2 : CO = CH_2 : CH_2 + 2\,CO$$

Ob sich auch bei anderen Ketenen die Spaltung durchführen läßt, wurde noch nicht untersucht.

Das zweite, ältere Verfahren ist von Wilsmore [3]) ausgearbeitet worden: er erhitzte Essigsäureanhydrid, Essigester oder Aceton mit einem glühenden Platindraht, und zwar ließ er die Platinspirale, zum Unterschied von der Loebschen Arbeitsweise [4]), nicht auf die Dämpfe einwirken, sondern auf die Flüssigkeiten selbst. In allen Fällen entsteht neben anderen gasförmigen Produkten Keten, hauptsächlich beim Essigsäureanhydrid in günstiger Ausbeute, ca. 10 %.

Die Spaltung des Essigesters, respektive des Essigsäureanhydrids

---

[1]) Bei der Ueberführung von Chloral in Dichloressigsäurederivate mittels Cyankali (vgl. Wallach, Ber. **10**, 1528 [1877] könnte man annehmen, daß primär infolge Abspaltung von Salzsäure das Dichlorketen entstände, aus dem sich dann sekundär die Dichloressigsäurederivate bilden.

$$CCl_3COH \rightarrow CCl_2=CO + HCl$$

Versuche, diese Reaktion bei Abwesenheit von Wasser resp. Alkohol durchzuführen, um so zu dem freien Dichlorketen zu gelangen, hatten keinen Erfolg; ebensowenig beim Bromal, und es wird ja auch in neuerer Zeit obige Reaktion in anderer Weise gedeutet (vgl. A. Kötz, Zeitschr. f. angew. Chemie 1911, S. 1122).

[2]) J. Schmidlin u. M. Bergmann, Ber. **43**; 2821 [1910].

[3]) Wilsmore, Journ. Chem. Soc. **91**; 1938 [1907]. — Wilsmore u. Stewart; Nature **75**; 510 [1907].

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**; 903. **8**; 775. **10**; 504. — Ber. **34**; 917 [1901]. Ber. **36**; 3059 [1903].

könnte einmal wie die des Malonesters, respektive der Malonsäure, gedeutet werden, und würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O \rightarrow CH_2 : CO + CH_3COOH$$

$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_2 : CO + C_2H_5OH.$$

Nach Bamberger[1]) kann aber Essigsäureanhydrid bei starkem Erhitzen in Aceton übergehen, so daß nach Schmidlins Untersuchungen die Ketenbildung auf das primäre Entstehen dieses Körpers zurückzuführen ist:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + CO_2 \rightarrow CH_2 : CO + CH_4$$

Wahrscheinlich laufen beide Reaktionen und noch andere nebeneinander her, denn die Spaltung führt zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte.

3. Kapitel. Darstellung von Ketenen durch Spaltung von Ringen.

1. Durch Spaltung von Vierringen.

Vierringe haben allgemein die Tendenz, bei höherer Temperatur in zwei ungesättigte Spaltungsstücke zu zerfallen[2]), und als solche können bei geeignetem Bau der Ringe Ketene auftreten.

Diese Ringspaltung hat in vielen Fällen keine Bedeutung für die Gewinnung neuer Ketene, weil viele Vierringe, bei denen diese Reaktion beobachtet wurde, bisher nur aus diesen Ketenen darzustellen waren, und sich geeignete Vierringe auf andere Weise in der Regel nicht synthetisieren ließen.

In diese Gruppe von Reaktionen gehört die Spaltung der Diketocyclobutanderivate, der dimolekularen Polymerisationsprodukte der Ketene:

$$\begin{matrix} R_2C\text{—}CO \\ | \quad\;\; | \\ OC\text{—}CR_2 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} R_2C : CO \\ + \\ OC : CR_2 \end{matrix}$$

Zur Reindarstellung von Ketenen hat diese Reaktion nur in solchen Fällen Wert, wo das Polymere leichter zu isolieren ist, als das freie Keten. So kann aus dem Aethylbrommalonestersäurechlorid der Diäthyldiketocyclobutandicarbonester leicht rein erhalten werden, nicht aber

[1]) Eug. Bamberger, Ber. 43; 3517 [1910].

[2]) Staudinger, Ber. 44; 521 [1911].

[3]) St., Ber. 44; 531 [1911].

das Keten, der Aethylketencarbonsäureester, welch letzterer aus dem Polymerisationsprodukt in einfacher Weise dadurch entsteht, daß man dasselbe im Vakuum auf 200° erhitzt[1]).

$$2\,C_2H_5CBr{<}{COCl \atop COOC_2H_5} \rightarrow {COOC_2H_5 \atop C_2H_5}{>}C{-}CO \atop OC{-}C{<}{COOC_2H_5 \atop C_2H_5} \rightleftarrows 2\,{COOC_2H_5 \atop C_2H_5}{>}C:CO$$

Ebenso läßt sich das Dimethylketen, das sich in reinem Zustand direkt nur sehr mühsam gewinnen läßt, aus dem besser zugänglichen Tetramethyldiketocyclobutan leicht erhalten[2]). Leitet man verdünnte Dämpfe[3]) des letzteren über einen durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzten Platindraht, so spaltet es sich in zwei Moleküle Dimethylketen.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\\ \quad\ |\qquad |\\ \quad OC{-}C(CH_3)_2\end{array} \rightleftarrows 2\,(CH_3)_2C:CO$$

Das Dimethyl-diphenyldiketocyclobutan wurde nach dem gleichen Verfahren in das Phenyl-methylketen übergeführt[4]).

Auch andere Cyclobutanderviate können sich unter Ketenbildung spalten. So das Anlagerungsprodukt von Cyclopentadien an Diphenylketen[5]):

$$\text{(Cyclopentadien-Ring mit } CH_2\text{, angelagert: } {-}CO,\ {-}C(C_6H_5)_2) \rightleftarrows \text{Cyclopentadien } (CH_2) + {CO \atop \| \atop C(C_6H_5)_2}$$

ferner auch heterocyclische Vierringe: so werden z. B. aus dem Vierring aus Thiobenzophenon und Diphenylketen durch Erhitzen die Ausgangsmaterialien zurückgebildet:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}CO\\ \qquad\quad |\qquad |\\ \qquad\quad S{-}C(C_6H_5)_2\end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C:CO\\ +\\ S:C(C_6H_5)_2\end{array}$$

1) Staudinger u. St. Bereza, Ber. 42; 4908 [1909].

2) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, Karlsruhe.

3) Von Loeb (vgl. Ann. 4, S. 17) sind zahlreiche Versuche beschrieben worden, Dämpfe organischer Substanzen durch glühenden Platindraht zu zersetzen. Dadurch, daß der Versuch im Vakuum ausgeführt wird, daß also verdünnte Dämpfe zersetzt werden, lassen sich neue Effekte erzielen. Vgl. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 44; 2215 [1911].

4) St. u. L. Ruzicka, Ann. 380; 302 [1911].

5) Staudinger, Ber. 44; 532 [1911]. Die Konstitution des Anlagerungsproduktes ist noch nicht definitiv aufgeklärt.

2. Zersetzung des Benzilids.

Auf eine Vierringspaltung ist ferner die Zersetzung des Benzilids bei hoher Temperatur zurückzuführen [1]). Bei der Destillation zerfällt das Benzilid, das nach Stollés Untersuchungen [2]) das Aetheranhydrid der Benzilsäure darstellt, unter Kohlensäureentwicklung in Diphenylketen, Benzophenon und ein rotes Harz, welch letzteres wohl ein Zersetzungsprodukt des Diphenylketens bei der hohen Reaktionstemperatur darstellt.

Die Reaktion erklärt sich so, daß das Benzilid zuerst Kohlensäure verliert [3]) und in ein cyclisches Keton übergeht; das Ringketon ist nicht zu fassen, weil es bei der hohen Temperatur die typische Cyclobutanringspaltung erleidet und in zwei ungesättigte Verbindungen, Benzophenon und Diphenylketen, zerfällt:

$$\begin{matrix} C(C_6H_5)_2\text{—}CO\text{—}O \\ O\text{—}C(C_6H_5)_2\text{—}CO \end{matrix} = \begin{matrix} C(C_6H_5)_2\text{—}CO \\ O\text{———}C(C_6H_5)_2 \end{matrix} + CO_2;$$

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2C\text{—}CO \\ | \quad\;\; | \\ O\text{—}C(C_6H_5)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ O{=}C(C_6H_5)_2 \end{matrix}.$$

Erhitzt man statt des Benzilids direkt die Benzilsäure, so tritt zuerst Wasser aus und es bildet sich das Benzilid, das aber sofort zerfällt. Mit dem gebildeten Keten verbindet sich das Wasser zu Diphenylessigsäure, so daß man es hier nicht in freiem Zustand nachweisen kann [4]).

Die geschilderte Reaktion konnte bisher zur Darstellung neuer Ketene noch keine Verwendung finden. Anisilid, das zu dem Dimethoxydiphenylketen führen könnte, ist zu schwer zugänglich. Daß bei seiner Zersetzung dieses Keten entsteht, zeigt sich daran, daß sich aus Anisilsäure beim Erhitzen Dimethoxydiphenylessigsäure und Dimethoxybenzophenon bilden [5]).

$$2\,(CH_3OC_6H_4)_2COHCOOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} (CH_3OC_6H_4)_2C\text{—}CO \\ O\!<\quad\;>\!O \\ (CH_3OC_6H_4)_2C\text{—}CO \end{matrix} + 2\,H_2O \rightarrow \left\{ \begin{matrix} (CH_3OC_6H_4)_2C{=}O \\ + \\ (CH_3OC_6H_4)_2CHCOOH \\ + CO_2 + H_2O \end{matrix} \right.$$

---

[1]) Staudinger, Ber. 44; 548 [1911].

[2]) R. Stollé, Ber. 43; 2473 [1910].

[3]) Daß Anhydride Kohlensäure abspalten, ist schon in einigen Fällen beobachtet worden; vgl. Staudinger, Ber. 39; 3067 [1906]. E. Bamberger, Ber. 43; 3517 [1910].

[4]) Ueber die Zersetzung der Benzilsäure vgl. Nef, Ann. 298; 241 [1897].

[5]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. M. Schöller, Karlsruhe.

Das bisher als dimolekularer Ester (vgl. Formel I) angesprochene einfache Glycolid, wie auch das Lactid[1]) dürfte wie das Benzilid ein Aetheranhydrid sein (vgl. Formel II).

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} CH_3CH{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ CO{-}CHCH_3 \end{array} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} CH_3CH{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ CH_3CH{-}CO \end{array}$$

Bei dem Zerfall dieser Körper sollten also Ketene entstehen. Z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3CH{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ CH_3CH{-}CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3CH{-}CO \\ \;\;|\qquad | \\ \;\;O{-}CHCH_3 \end{array} + CO_2 = \begin{array}{c} CH_3CH \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ CHCH_3 \end{array}$$

Bei der Zersetzung des Lactids durch Ueberleiten seiner verdünnten Dämpfe über eine glühende Platinspirale[2]) wurde auch das eine Spaltungsstück, der Acetaldehyd, erhalten; nicht dagegen das Methylketen noch sein Polymerisationsprodukt.

---

[1]) Die Bildung des Lactids aus dem α-brompropionsauren Natrium (vgl. Bischoff u. Walden, Ber. 26; 263, Ann. 279; 22) könnte für die Esterformel I angeführt werden. Die Reaktion ist aber nicht beweisend, denn auch aus diphenylchloressigsaurem Natrium bildet sich auffallenderweise beim Erhitzen Benzilid. Die Reaktion verläuft wohl so, daß sich primär das α-Lacton bildet, das sich dann sekundär in Benzilid umlagert:

$$2(C_6H_5)_2CClCOONa \rightarrow 2\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \vee \\ O\end{array} = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ (C_6H_5)_2C{-}CO\end{array}$$

Von den beiden bekannten Glycoliden ist wohl das bei 80° schmelzende dimolekulare Produkt das Aetheranhydrid, während das Polyglycolid ein Polymerisationsprodukt des α-Lactons darstellt (vgl. Schroeter u. Eisleb, Lieb. Ann. 367; 163). Der Uebergang vom Polyglycolid in Diglycolid würde auf einer Umlagerung beruhen. Eine solche ist auch bei dem Diphenylketenoxyd beobachtet, das ebenfalls ein Polymerisationsprodukt eines α-Lactons ist, und das in seinen physikalischen Eigenschaften dem Polyglycolid gleicht; auch dieses ist durch Erhitzen in Benzilid überzuführen (vgl. S. 51).

$$\left[\begin{array}{c}CH_2{-}CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{array}\right]_x \rightleftarrows \begin{array}{c}CH_2{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ CH_2{-}CO\end{array}$$

Polyglycolid — Glycolid

$$\left[\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \vee \\ O\end{array}\right]_x \rightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ O\langle\quad\rangle O \\ (C_6H_5)_2C{-}CO\end{array}$$

Diphenylketenoxyd — Benzilid

[2]) Vgl. Anm. 3 auf S. 23.

3. Darstellung von Ketenen durch Zersetzung von Malonsäureanhydriden.

Eine Vierringspaltung stellt ferner die Zersetzung der substituierten Malonsäureanhydride in Ketene und Kohlensäure dar[1]):

$$\begin{array}{l} R_2C{-}CO \\ \;\;|\quad\;\;| \\ OC{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C{=}CO \\ + \\ OC{=}O \end{array}$$

Die Ringspaltung gleicht völlig der der β-Lactone in ungesättigte Verbindungen und Kohlensäure[2])

$$\begin{array}{l} R_2C{-}CR_2 \\ \;\;|\quad\;\;| \\ OC{-}O \end{array} = \begin{array}{c} R_2C{=}CR_2 \\ + \\ OC{=}O \end{array}$$

Bisher wurden auf diese Weise das Dimethylketen und Diäthylketen aus dem Dimethyl- resp. Diäthylmalonsäureanhydrid gewonnen. Weiterer Ausdehnung war die Methode nicht fähig, da Malonsäureanhydride nur begrenzt zugänglich sind.

Die Malonsäureanhydride wurden von Einhorn[3]) entdeckt und wurden von ihm durch Behandeln der Chloride mit Pyridin in wässerig-alkalischer Lösung erhalten. Es sind amorphe Körper, die wohl Polymerisationsprodukte der einfachen Anhydride darstellen. Man kann annehmen, daß durch diesen Polymerisationsprozeß der an und für sich unbeständige β-Lactonring stabil geworden ist. Es könnte dies z. B. folgende Formel veranschaulichen, dabei muß aber bemerkt werden, daß sich das Molekulargewicht dieser Körper nicht bestimmen läßt[4]): z. B.

$$2\,R_2C\begin{array}{l}\diagup CO \\ \\ \diagdown CO\end{array}\!\!>O \rightleftarrows R_2C\begin{array}{l}\diagup CO{-}O{-}CO \\ \\ \diagdown CO{-}O{-}CO\end{array}\!\!>CR_2$$

Bei ihren Reaktionen verhalten sich die Anhydride wie monomolekulare Körper; es tritt also beim Erhitzen zuerst Entpolymerisation ein.

Nach der Einhornschen Methode sind nur von disubstituierten Malonsäuren die Anhydride zugänglich, nicht aber von der Malonsäure selbst und den monosubstituierten[5]). Aber auch aus Benzalmalonsäure, Phenylmethylmalonsäure und Dibrommalonsäure konnten keine Anhydride

---

[1]) Staudinger u. E. Ott, Ber. 41; 2208 [1908]. — Die Anregung zur Ausarbeitung dieser Methode ging von Prof. J. Thiele aus.

[2]) Ueber die Zersetzung von β-Lactonen vgl. Einhorn, Ber. 16; 2211 [1883].

[3]) Ann. 359; 145 [1908]. Ber. 39; 1222 [1906].

[4]) Vgl. Staudinger u. E. Ott, Ber. 41; 2208, 3829 [1908].

[5]) Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Malonylchlorid, resp. Methylmalonylchlorid vgl. Einhorn u. v. Diesbach, Ann. 359; 170 [1908]. Das aus Malonylchlorid erhaltene rotbraune Produkt ist eventuell durch Polymerisation von Kohlen-

gewonnen werden, Körper, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Benzalketens, Phenylmethylketens [1]) oder Dibromketens Bedeutung hätten.

$$C_6H_5CH{=}C\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O \rightarrow C_6H_5CH:C:CO + CO_2$$

$$\begin{array}{l}C_6H_5\\ CH_3\end{array}\!\!>C\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O \rightarrow \begin{array}{l}C_6H_5\\ CH_3\end{array}\!\!>C:CO + CO_2$$

$$Br_2C\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O \rightarrow Br_2C:CO + CO_2$$

Der Grund für die Unbeständigkeit der Anhydride ist vielleicht darin zu suchen, daß durch Eintritt der Phenyl- resp. Benzalgruppe die Polymerisation des Anhydrids verhindert wird. Die Darstellung des Dibrommalonsäureanhydrids könnte dagegen an der Reaktionsfähigkeit seiner Bromatome gescheitert sein.

Es wurden deshalb Versuche gemacht, die Anhydride auf anderem Wege zu synthetisieren [2]), und zwar einmal durch Erhitzen des Chlorides der Malonsäure mit ihrem Silbersalz resp. mit Silberoxyd oder Silberoxalat:

$$R_2C\left<\begin{array}{l}COCl\\ COCl\end{array}\right. + R_2C\left<\begin{array}{l}COO\,Ag\\ COO\,Ag\end{array}\right. = 2R_2C\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O + 2\,AgCl$$

$$R_2C\left<\begin{array}{l}COCl\\ COCl\end{array}\right. + \begin{array}{l}COOAg\\ |\\ COOAg\end{array} = R_2C\left<\begin{array}{l}CO{-}O{-}CO\\ \qquad\qquad\ |\\ CO{-}O{-}CO\end{array}\right. + 2\,AgCl = R_2C\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O + \begin{array}{l}CO_2\\ +\\ CO.\end{array}$$

Auf diesem Wege wurde hauptsächlich Dimethylketen, Dibromketen und Benzalketen darzustellen versucht, aber ohne Erfolg. Die Versuche scheiterten daran, daß in ätherischer Lösung merkwürdig träge Umsetzung eintritt; in Essigesterlösung dagegen gelangt man zu harzigen Produkten, und nur Dimethylketen bildete sich in geringen Mengen [3]).

Ein weiterer Weg zur Darstellung der Malonsäureanhydride könnte von den Malonsäurehalbchloriden ausgehen. Das Dimethylmalonsäurehalbchlorid spaltet nämlich beim vorsichtigen Erhitzen nicht Kohlensäure ab, sondern Salzsäure und geht in das Anhydrid über [4]).

---

suboxyd entstanden. Ueber die Polymerisationsprodukte des Kohlensuboxyds vgl. O. Diels u. G. Meyerheim, Ber. 40; 355 [1907], Ueber die Bildung von Kohlensuboxyd aus Malonylchlorid vgl. Staudinger u. Bereza, Ber. 41; 4461 [1908].

[1]) Staudinger u. L. Ruzicka, Ann. 380; 288 [1911].

[2]) Auch aus Dibrommalonsäure und Phosphorpentoxyd läßt sich weder das Anhydrid der Säure noch Dibromketen gewinnen.

[3]) Staudinger u. St. Bereza, Ber. 41; 4463 [1908].

[4]) St. u. E. Ott, Ber. 41; 2208 [1908].

$$(CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COCl\end{cases} = (CH_3)_2C\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + HCl$$

Aus Dibrommalonsäure und Benzalmalonsäure waren Halbchloride nicht zugänglich.

Das Diäthylmalonsäurehalbchlorid dagegen zerfällt in Diäthylessigsäurechlorid und Kohlensäure ohne Bildung von Anhydrid.

$$(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}COOH\\COCl\end{matrix} = (C_2H_5)_2CHCOCl + CO_2$$

Das einfache Malonsäurehalbchlorid endlich gibt ebenfalls kein Anhydrid, sondern als Zersetzungsprodukte werden braunschwarze, amorphe Massen erhalten, die eventuell mit den von Diels[1]) beschriebenen Polymerisationsprodukten des Kohlensuboxyds identisch sind. Das einfache Malonsäureanhydrid zerfällt nämlich, nach anderen Beobachtungen zu schließen, nicht in Keten und Kohlensäure, sondern in Kohlensuboxyd und Wasser:

$$CH_2\begin{cases}COCl\\COOH\end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O \rightarrow C\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + H_2O$$

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf malonsaures Silber entstehen nämlich geringe Mengen Kohlensuboxyd, und seine Bildung ist folgendermaßen zu deuten[2]):

$$CH_2\begin{cases}COOAg\\COOAg\end{cases} + 2\,C_6H_5COCl \rightarrow CH_2\begin{cases}COOCOC_6H_5\\COOCOC_6H_5\end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>O \rightarrow$$

$$\rightarrow C\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + H_2O$$

Ferner haben Diels und Lalin[3]) aus Kohlensuboxyd und Ameisensäure ein gemischtes Malonsäure-Ameisensäureanhydrid dargestellt, das beim Erhitzen ebenfalls unter Bildung von Kohlensuboxyd zerfällt.

---

[1]) O. Diels u. Meyerheim, Ber. 40; 355 [1907].

[2]) Vgl. Staudinger u. Bereza, Ber. 41; 4462 [1908]. Auch bei Einwirkung von Silberoxyd resp. Silberoxalat auf Malonylchlorid erhält man Kohlensuboxyd, allerdings in geringer Menge; dieses hat sich entweder auch hier aus Malonsäureanhydrid gebildet, oder es ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_2<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Ag_2O = C\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + 2\,AgCl + H_2O$$

[3]) Ber. 41; 3426 [1908]. Diels u. Lalin ziehen eine andere Formulierung des Anlagerungsproduktes vor; vgl. aber S. 87.

4. Darstellung von Ketenen durch Spaltung von Sechsringen.

Geradeso wie ein Vierring durch Erhitzen in zwei ungesättigte Körper zerfallen kann, so läßt sich auffallenderweise auch der sonst so beständige Sechsring zersetzen; so z. B. das Dipenten in 2 Mol. Isopren [1]).

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad\; | \\ /CH{=}C \\ CH_2 \qquad >CH_2 \\ \backslash CH{-}CH_2 \\ \quad | \\ \;//C\backslash \\ CH_2 \quad CH_3 \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ //CH{-}C\backslash\backslash \\ CH_2 \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad + \\ \quad CH{=}CH_2 \\ \quad | \\ \;//C\backslash \\ CH_2 \quad CH_3 \end{array}$$

Diese Zersetzung läßt sich besonders glatt durchführen, wenn man die Dämpfe des Limonens, resp. Dipentens, in verdünntem Zustand — z. B. also bei einem Vakuum von ca. 10—20 mm — auf hohe Temperatur erhitzt, und zwar durch eine glühende Platinspirale.

Es war nun die Frage, ob sich diese Ringspaltung zur Darstellung eines Ketens verwenden ließ, dadurch daß man statt des Kohlenwasserstoffs ein entsprechend zusammengesetztes Keton anwendete. Dies ist in der Tat der Fall: Das Carvon läßt sich unter den gleichen Bedingungen zersetzen und man erhält dabei neben Isopren das Methylvinyl-keten [2]).

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad\; | \\ /CH{=}C \\ CH_2 \qquad >C{=}O \\ \backslash CH{-}CH_2 \\ \quad | \\ \;//C\backslash \\ CH_2 \quad CH_3 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ //CH{-}C\backslash\backslash \\ CH_2 \qquad\quad C{=}O \\ \text{Methyl-vinyl-keten} \\ \qquad\quad + \\ \quad CH{=}CH_2 \\ \quad | \\ \;//C\backslash \\ CH_2 \quad CH_3 \\ \quad \text{Isopren} \end{array}$$

4. Kapitel. Darstellung von Ketenen aus Diazomethanderivaten.

Eine interessante Beobachtung über die Bildung von Ketenen ist von Schroeter [3]) gemacht worden. Das Phenylbenzoylazomethylen [4]) — besser

[1]) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 44; 2212 [1911]. Harries u. Gottlob, Ann. 383; 228 [1911].

[2]) Nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever.

[3]) Schroeter, Ber. 42; 2345 [1909], ferner Referat des Vortrages auf der Kölner Naturforscherversammlung 1908, Chem. Ztg. Nr. 78.

[4]) Curtius u. Thun, J. f. prakt. Ch. 44; 161 [1911].

würde man diesen Körper als Diazo-desoxybenzoin bezeichnen — zersetzt sich beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung, und das entstehende Methylenderivat lagert sich in Diphenylketen um.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:NNH_2 \rightarrow {}^{1)}\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:N:N \rightarrow {}^{2)}\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C= \rightarrow (C_6H_5)_2C:CO$$

Die Zersetzung des Diazomethanderivates erfolgt glatt und fast quantitativ beim Erwärmen der Benzollösung[3]).

Diese neue Methode ist die einfachste, und bei der leichten Zugänglichkeit des Hydrazins nach dem Raschigschen Verfahren auch die billigste zur Darstellung von Diphenylketen; auch reines Diphenylketen kann dadurch leicht gewonnen werden, das nach dem früheren Verfahren schwieriger zugänglich ist[4]). Besonders bequem wird die Methode dadurch, daß man das einfach zu erhaltende Benzilhydrazon direkt, ohne das Diazodesoxybenzoin in reinem Zustand zu isolieren, in Diphenylketen verwandeln kann, und zwar in einer Ausbeute von 70 bis 80 % [5]).

Die Methode dürfte bei weiterer Ausdehnung zu einer ganzen Reihe neuer Ketene führen; einmal könnte dabei von den Hydrazonen der o-Diketone ausgegangen werden, dann von den *Diazoanhydriden* (Formel I), die von Wolff[6]) dargestellt worden sind, und in denen vielleicht Diazomethanderivate vorliegen (Formel II), die nach Thiele folgendermaßen zu formulieren wären: z. B.

I

$$\begin{matrix} & O & \\ CH_3C & & N \\ | & & \| \\ COOC_2H_5C & \text{—} & N \end{matrix}$$

II

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>C:N:N$$

---

[1]) Wegen der Formulierung vgl. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. 44; 2197 [1911].

[2]) Curtius u. Thun (J. f. prakt. Chem. 44; 182 [1911] und Ber. 22; 2161 [1889] haben das Phenylbenzoyl-azomethylen folgendermaßen formuliert:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Wegen der neuen Formulierung vgl. J. Thiele, Ber. 44; 2522.

[3]) Die Umlagerung des Methylenderivates in Diphenylketen geht nicht momentan, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich; nimmt man nämlich die Zersetzung in alkoholischer Lösung vor, so bildet sich neben Diphenylessigester, dem Reaktionsprodukt des Ketens mit Alkohol, Benzoinäther infolge Anlagerung des Alkohols an das Methylenderivat. Schroeter, Ber. 42; 3361 [1909].

[4]) Staudinger, Ber. 38; 1735 [1905].

[5]) St., Ber. 44; 1622 [1911].

[6]) L. Wolff, Ann. 325; 129 [1903].

So sollte der Diazoacetessigester zum Methylketencarbonester führen,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{COOC_2H_5}>C:N:N \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{COOC_2H_5}>C= \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOC_2H_5}>C:CO$$

das Diazoacetylaceton zum Methylacetylketen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{CH_3CO}>C:N:N \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{CH_3CO}>C= \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3CO}>C:CO$$

Interessant ist, daß Wolff und seine Schüler schon vor längerer Zeit bei Untersuchung dieser Körper eine Reihe Reaktionen gefunden haben, bei denen ein intermediäres Auftreten von Ketenen anzunehmen ist. So verwandelt der Diazoacetessigester beim Kochen mit Wasser in die Methylmalonestersäure [1]; ferner wird das Diazoacetylaceton mit Anilin in das Methylacetessigsäureanilid [2] übergeführt. Die Reaktion wurde in beiden Fällen folgendermaßen formuliert [3]:

$$\begin{array}{ccc} R-C\overset{O}{\frown}N & & R-C-O- \rightarrow & & C:O \\ \| \quad\quad \| & \rightarrow & \| & \rightarrow & \| \\ R'-C\text{---}N & & R'-C- \rightarrow & & R'CR \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C:O \\ \| \\ R'CR \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} \diagup OH \\ CO \\ | \\ R'CHR \end{array}$$

Anschließend an diese Reaktionen sei noch eine eigentümliche Bildungsweise des Ketens erwähnt: Bringt man nascierendes Methylen, wie man es durch Zersetzung von Diazomethan erhalten kann, bei höherer Temperatur mit Kohlenoxyd zusammen, so vereinigen sich die beiden Methylenkohlenstoffatome und es entsteht das einfache Keten [4].

$$CH_2=N\equiv N \rightarrow CH_2< + N_2$$
$$CH_2< + >CO \rightarrow CH_2=CO$$

Da dies bei noch höherer Temperatur wieder in Methylen und Kohlenoxyd zerfällt, worauf später (vergl. S. 95) noch eingegangen wird, so haben wir es also hier mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun. Sollte sich die Reaktion auf Substitutionsprodukte des Diazomethans übertragen lassen, so würde sich hier eine wertvolle Synthese für neue Ketene bieten.

---

[1]) L. Wolff, Ann. 325; 144 [1903].

[2]) Vgl. Raimund Krüche, Beiträge zur Kenntnis der 1,2,3-Triazole, Dissert. Jena 1908.

[3]) Vgl. R. Krüche, Dissert. S. 12 und Schroeter, Ber. 42; 2345 [1909].

[4]) Nach Versuchen von Herrn Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

II. Teil.

Reaktionen der Ketene.

1. Kapitel. Ueberführung der Ketene in Säurederivate.

Wie viele Körper mit Zwillingsdoppelbindung, z. B. die Isocyansäureester, so addieren auch die Ketene sehr leicht Wasser, Alkohole, primäre und sekundäre Amine und Säuren, und zwar nach folgendem Schema [1]:

$$RN:C:O + HX = RNH{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}:O$$

$$R_2C:C:O + HX = R_2CH{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}:O$$

Diese Anlagerung vollzieht sich außerordentlich leicht, und die *Ketene sind danach sehr glatt in Säuren* resp. Säurederivate überzuführen.

So geht das einfache Keten mit Wasser in Essigsäure [2], Diphenylketen in Diphenylessigsäure, Kohlensuboxyd endlich in Malonsäure [3] über.

$$CH_2{=}C{=}O + H_2O \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}O$$

$$OC{=}C{=}CO + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{OC}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CO}}$$

Durch Einwirkung von 1 Mol. Wasser auf 2 Mol. Keten sollten Säureanhydride entstehen; die Bildung des Diphenylessigsäureanhydrids ist dabei so aufzufassen, daß 1 Mol. Diphenylessigsäure sich an 1 Mol. Keten anlagert [4].

---

[1] Ber. **38**; 1736 [1905].

[2] Wilsmore, Journ. of the Chem. Soc. **91**; 1939 [1907]. — Staudinger u. H. W. Klever, Ber. **41**; 594 [1908].

[3] O. Diels u. B. Wolf, Ber. **39**; 689 [1907].

[4] Staudinger, Ann. **356**; 76 [1907]. — Das Diphenylenessigsäureanhydrid, auf analoge Weise dargestellt, zerfällt unter Abspaltung von CO_2 und H_2O in einen roten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Dibiphenylenallen. St., Ber. **39**; 3067 [1907].

$$2(C_6H_5)_2C{=}CO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2CHCOOH + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2CH - CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ (C_6H_5)_2CH - CO\diagup\end{matrix}$$

Das Malonsäureanhydrid war dagegen aus dem Kohlensuboxyd nicht zu gewinnen.

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CO \\ \diagdown\!\!\diagdown CO\end{matrix} + H_2O = CH\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown\!\!\diagdown CO\end{matrix} \rightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O$$

Der leichte Uebergang von Ketenen in Säuren bietet die Möglichkeit, Gehaltsbestimmungen von Ketenlösungen vorzunehmen: man versetzt abgemessene Mengen einer verdünnten Ketenlösung mit Wasser und titriert die entstandene Säure. Als Lösungsmittel für diese Versuche eignet sich nur Aether, event. käme noch reiner Essigester in Betracht; Benzol und Petroläther dagegen können nicht angewandt werden, weil sich in diesen Lösungsmitteln das Wasser zu wenig löst; so wird z. B. Diphenylketen in Benzol oder Petroläther in das beständige Diphenylessigsäureanhydrid übergeführt, weil sich das Wasser wegen seiner geringen Konzentration langsamer an das Keten anlagert, als die zuerst gebildete Diphenylessigsäure [1]).

Die Methode, in Ketenlösungen den Gehalt an Keten festzustellen, gibt weiter *die Möglichkeit, die Anlagerung von anderen neutralen Körpern an Ketene quantitativ zu verfolgen*: Man bringt das Keten in ätherischer Lösung mit dem Reagens zusammen und führt nach bestimmten Zeiten das unveränderte Keten durch Zusatz eines großen Ueberschusses von Wasser in Säure über und titriert diese.

Der allgemeinen Anwendung dieser Methode stellen sich aber folgende Hindernisse in den Weg: Kohlensuboxyd und Diäthylketen reagieren in $^1/_{10}$-Normallösungen, die man am zweckmäßigsten zu diesen Untersuchungen anwendet, sehr langsam mit Wasser, auch in großem Ueberschuß, so daß man das zu einem bestimmten Zeitpunkt unveränderte Keten nicht einwandfrei feststellen kann. Weiter polymerisieren sich die Aldoketene — und zwar nicht nur Phenyl- und Methylketen, die wegen ihrer großen Empfindlichkeit in reinem Zustand überhaupt nicht bekannt sind, sondern auch das Keten und der Aethylketencarbonester — auch in sehr großen Verdünnungen so rasch, daß Messungen bei diesen nicht auszuführen sind. Es eignen sich also nur das Diphenylen-, Diphenyl-, Phenylmethylketen und das Dimethylketen, und bei diesen Körpern, hauptsächlich bei dem am leichtesten zugänglichen Diphenyl-

[1]) Vgl. Ann. 356; 76 [1907].

keten, wurden orientierende Messungen über die Anlagerung von einer Reihe Verbindungen, hauptsächlich von Alkoholen und aromatischen Aminen ausgeführt. Aber auch bei diesen Körpern ist es schwierig, zufriedenstellende Resultate zu erhalten, da die betreffenden Ketenlösungen gegen Luftsauerstoff, besonders aber gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich sind.

Die Ketene verbinden sich weiter sehr leicht mit *Alkoholen*, z. B.:

$$CH_2 : CO + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5$$
$$OC : C : CO + 2\,C_2H_5OH = C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$$

Aus Mercaptanen sollten sich entsprechend Thioester bilden, z. B.:

$$CH_2 = CO + C_2H_5SH = CH_3COSC_2H_5$$

Man könnte die Methode benutzen, um alkoholische Hydroxylgruppen nachzuweisen; doch ist sie wegen der schweren Zugänglichkeit und der Empfindlichkeit der Ketene umständlicher als die Isocyanatreaktion, die dieselben Dienste leistet [1]).

Was die Additionsfähigkeit der Ketene gegen Alkohole betrifft, so reagieren reine Ketene sehr lebhaft, z. B. Diphenylketen mit Aethylalkohol unter starker Erwärmung. In $^1/_{10}$-Normallösung erfolgt dagegen die Anlagerung sehr langsam; durch Zusatz von Spuren cyclischer Tertiärbasen kann sie aber katalytisch beschleunigt werden, und man beobachtet dann, daß primäre Alkohole sich sehr rasch addieren, sekundäre und tertiäre langsamer [2]), Phenole endlich sehr langsam.

Bei der Anlagerung an Ketene machen sich also ähnliche Unterschiede in bezug auf den Bau dieser Alkohole bemerkbar, wie bei der Esterifizierung, wo ja bekanntlich nach Menschutkins Untersuchungen [3]) die Esterifizierungsgeschwindigkeit von den primären über die sekundären nach den tertiären Alkoholen und den Phenolen hin sehr stark abnimmt.

Allgemein addieren sich *Amine* sehr viel energischer an Zwillingsdoppelbindungen als Alkohole; auch an die Ketengruppe lagern sie sich entsprechend sehr leicht an. Zum Beispiel wirkt Anilin auf Diphenylketen in $^1/_{10}$ normaler Lösung momentan ein, im Gegensatz zu den Alkoholen, die in dieser Konzentration nur sehr langsam reagieren. In konzentrierterer Lösung oder in reinem Zustand erfolgt die Einwirkung noch viel heftiger, fast explosionsartig. Unterschiede machen sich allerdings auch hier sehr stark je nach Substitution der Amine geltend. Von

---

[1]) Das leicht zugängliche Keten empfehlen Schmidlin und Bergmann als Acetylierungsmittel. Ber. **43**; 2821 [1910].

[2]) Benzhydrol lagert sich recht leicht an Keten an, obwohl es ein sekundärer Alkohol ist.

[3]) Ann. **195**; 334; — **197**; 193. Zeitschr. f. physik. Ch. **1**; 622 [1887].

den drei Nitranilinen addiert sich z. B. das o-Nitranilin fast gar nicht an Diphenylketen in $^1/_{10}$ normaler Lösung, die p-Verbindung etwas schneller, das m-Nitranilin endlich fast so rasch, wie das nicht substituierte Anilin [1].

Amin	Prozent des umgesetzten Ketens nach einer Stunde	Zersetzungsgrad der salzsauren Salze durch Wasser in Prozent [2]	Dissoziationskonstante [3]
Anilin	100	—	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$
m-Nitranilin	90	3,4	$4 \cdot 10^{-12}$
p- „	34	13,1	$1 \cdot 10^{-1}$
o- „	4	63,8	$0{,}01 \cdot 10^{-12}$

Von den sekundären aromatischen Aminen ist das Monomethylanilin noch sehr reaktionsfähig, das Diphenylanilin dagegen gar nicht mehr.

Amin	Prozent des umgesetzten Ketens nach einer Stunde
Anilin	100
β-Naphthylamin . . .	100
Phenylhydrazin . . .	100
Aethylanilin	86
Diphenylamin . . .	0,5

Aus den angeführten Beispielen kann man schon erkennen, daß mit Zunahme des basischen Charakters die Amine sich leichter an Keten anlagern.

Die Säureamide, die auf diese Weise gewonnen werden, lassen sich sehr viel einfacher aus den Säuren direkt darstellen, und die Reaktion wurde deshalb nicht eingehend verfolgt; z. B.:

$$CH_2 : CO + NH_2C_6H_5 = CH_3CONHC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2C : CO + NH_3 = (C_6H_5)_2CHCONH_2.$$

Wie die Derivate des Ammoniaks, so reagieren natürlich in gleicher Weise auch andere Basen, so z. B. die Derivate des Hydrazins; Phenylhydrazin verbindet sich mit Diphenylketen in $^1/_{10}$ normaler Lösung in ähnlicher Weise energisch wie Anilin.

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + NH_2NHC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CONHNHC_6H_5$$

Auch die sekundäre NH-Gruppe im Phenylhydrazon vermag sich an Keten anzulagern:

---

[1]) Das analoge Verhalten zeigen die drei Nitraniline gegen Phenylsenföl. Lellmann, Ber. 17; 2719 [1884].

[2]) Lellmann, Ber. 17; 2719 [1884], vgl. ferner die Versuche von J. Thiele, Ann. 347; 142 [1905].

[3]) Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Ch. 25; 417 [1898].

$$C_6H_5CH{=}NNHC_6H_5 + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH{=}NNC_6H_5 \\ | \\ COCH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Und endlich erfolgt die Einwirkung einer Diazoamidoverbindung auf Diphenylketen in ganz ähnlicher Weise wie auf Phenylisocyanat [1]).

$$C_6H_5N{=}NNHC_6H_5 + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{=}NNC_6H_5 \\ | \\ COCH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Die Einwirkung von Hydroxylamin, die zur Bildung von Hydroxamsäuren führen sollte, ist noch nicht untersucht.

Auch über die Addition von *Säuren* an Ketene wurden bisher noch wenig Untersuchungen angestellt. Die Addition von Halogenwasserstoffsäuren verläuft außerordentlich leicht, wie bei folgenden Beispielen beobachtet wurde:

$$CH_2{=}CO + HCl \rightarrow CH_3COCl$$
$$(C_6H_5)_2C{=}CO + HBr \rightarrow (C_6H_5)_2CHCOBr$$
$$OC{=}C{=}CO + 2\,HCl \rightarrow ClCOCH_2COCl$$

Mit Jodwasserstoff müßte man die bisher kaum zugänglichen Säurejodide gewinnen können, die in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit besonderes Interesse beanspruchen [2]), mit Fluorwasserstoff Säurefluoride. Bei Einwirkung von Blausäure auf Ketene sollte man Säurecyanide erhalten. Auf Diphenylketen wirkt sie, wenigstens in ätherischer Lösung nicht ein; auf Keten in komplizierterer Weise; es entsteht ein Reaktionsprodukt aus 2 Mol. Keten + 1 Mol. Blausäure, das sehr unbeständig ist und mit Wasser in Essigsäure und Blausäure zerfällt. Von Wilsmore und Deakin [3]), die diese Reaktionen angegeben haben, wird die Bildung folgendermaßen formuliert:

$$CH_2{=}C{=}O + HCN \rightarrow CH_2{=}C{<}^{OH}_{CN}$$

$$CH_2{=}C{<}^{OH}_{CN} + CH_2{=}C{=}O \rightarrow CH_2{=}C{<}^{OCOCH_3}_{CN}$$

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff wurde ebenfalls nur bei dem einfachen Keten untersucht und so das Thioessigsäureanhydrid erhalten;

---

[1]) Vgl. über die Bedeutung dieser Phenylisocyanatreaktion zur Konstitutionsaufklärung der Diazoamidoverbindungen Goldschmidt u. Molinari, Ber. 21; 2559 [1888].

[2]) Vgl. die Dissertation von H. Haakh, Straßburg 1907.

[3]) Wilsmore u. Deakin, Journ. Chem. Soc. 97; 1969 [1910]. Gegen die Formulierung besteht das Bedenken, daß Ketene sonst nie an der C=O-Gruppe in Reaktion treten.

$$2\,CH_2{=}CO + H_2S \rightarrow \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>S$$ [1]

Durch die Anlagerung von organischen Säuren an die Ketene ist man imstande, gemischte Säureanhydride herzustellen[2]), deren Existenz bisweilen bezweifelt worden ist[3]); z. B.:

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + C_6H_5COOH = \begin{matrix} (C_6H_5)_2CH{-}CO \\ C_6H_5{-}CO \end{matrix}\!\!>O$$

Zu den gemischten Säureanhydriden gehören die Verbindungen, die Diels und Lalin aus Kohlensuboxyd bei Einwirkung von Essigsäure resp. Ameisensäure erhalten haben[4]). Das gemischte Essigsäuremalonsäureanhydrid zersetzt sich sehr leicht unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid und es bleibt ein Sirup, der event. das Malonsäureanhydrid[5]) darstellt:

$$C\!\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} + 2\,CH_3COOH \rightarrow CH_2\!\!<\!\begin{matrix} COOCOCH_3 \\ COOCOCH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_2\!\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O$$

Für das Ameisensäureeinwirkungsprodukt, einen sehr zersetzlichen Körper vom Schmp. 79°, bevorzugten die Autoren eine andere Formulierung, weil beim Erhitzen ein gewisser Prozentsatz des Produktes in Kohlensuboxyd und Ameisensäure zerlegt wird; sie schlossen daraus, daß in dem Additionsprodukt das charakteristische Bindungsskelett des Kohlensuboxyds noch erhalten ist:

$$C\!\!<\!\begin{matrix} C{=}O \\ C{=}O \end{matrix} + 2\,HCOOH \rightleftarrows C\!\!<\!\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$ [6]

Der erwähnte Zerfall ist aber auch leicht mit der Formulierung eines gemischten Malonsäureameisensäureanhydrids zu vereinbaren. Dieses Anhydrid verhält sich gewissermaßen wie ein Gemisch der beiden Anhydride und es ist schon an anderer Stelle darauf hingewiesen worden[7]), daß das Malonsäureanhydrid in Kohlensuboxyd und Wasser zerfällt, wäh-

[1]) Chick u. Wilsmore, Proc. Chem. Soc. 24; 77 [1909].
[2]) Staudinger, Ann. 356; 79 [1907].
[3]) Rousset; Bull. soc. chim. [3] 13; 330 [1895].
[4]) O. Diels u. L. Lalin, Ber. 41; 3426 [1908].
[5]) Durch Erhitzen sollte dieses dann Kohlensuboxyd abspalten; vgl. Staudinger u. St. Bereza, Ber. 41; 4461 [1908].
[6]) Diese Formulierung ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil danach Anlagerung an die C=O-Gruppe erfolgen sollte, was sonst nie beobachtet worden ist.
[7]) Vgl. S. 28.

rend das Ameisensäureanhydrid sich in Wasser und Kohlenoxyd spaltet. Das so gebildete Wasser kann dann weiter zur Bildung der entsprechenden Säuren Anlaß geben.

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown CO} + 2\,HCOOH \rightarrow CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOCOH}{\diagdown COOCOH} \rightarrow CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown CO}\!\!>\!O \rightarrow C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown CO} + H_2O$$

$$+$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{HCO}{HCO}\!>\!O \rightarrow 2\,CO + H_2O$$

Noch einfacher als durch die vorstehende Formulierung ließe sich die Bildung der verschiedenen Zersetzungsprodukte des Anhydrids folgendermaßen wiedergeben:

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown CO} + \genfrac{}{}{0pt}{}{HCOOH}{HCOOH} \rightleftarrows CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOCOH}{\diagdown COOCOH} \rightarrow CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COOH} + 2\,CO$$

2. Kapitel. Die Polymerisation der Ketene.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Ketene zum Teil sehr unbeständig sind und leicht in polymere Produkte übergehen. *Bei den Aldoketenen ist die Neigung zur Polymerisation sehr groß*, und Methyl-, Phenyl- und Aethylketen polymerisieren sich schon in verdünnter Lösung so schnell, daß sie nicht in reinem Zustand dargestellt werden können; Keten, Kohlensuboxyd, hauptsächlich aber der Aethylketencarbonester sind bei tiefer Temperatur in reinem Zustand einige Zeit existenzfähig, aber schon bei Zimmertemperatur werden sie in kurzer Zeit verändert[1]). *Bei den Ketoketenen nimmt die Neigung zur Polymerisation* vom Dimethylketen zum Diphenylenketen hin *ab*. Das reine Dimethylketen polymerisiert sich bei Zimmertemperatur innerhalb 1 bis 2 Stunden, manchmal beobachtet man aber auch beim Herausnehmen des Ketens aus der Kältemischung momentane Polymerisation unter Aufsieden der Flüssigkeit. Wahrscheinlich wird in diesen Fällen die Polymerisation durch Verunreinigungen eingeleitet. Auffallend haltbar ist im Vergleich dazu das Diäthylketen, das erst nach einigen Wochen in sein Polymeres verwandelt wird. Das Phenyl-methylketen endlich braucht einige Monate, um völlig in sein Polymeres überzugehen; Diphenylketen

[1]) Das reine Keten polymerisiert sich bei Zimmertemperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wobei bei nicht genügender Kühlung unter starker Dunkelfärbung weitergehende Zersetzung eintritt. Vgl. *Chick* u. *Wilsmore*, Journ. Chem. Soc. **93**; 946 [1908].

ist in ganz reinem Zustand noch nach Monaten unverändert, und nur in manchen Proben findet man Ausscheidungen von Polymerisationsprodukten, die eventuell auch hier unter dem Einfluß von Verunreinigungen entstanden sind. Beim Diphenylenketen endlich ist überhaupt noch kein Polymerisationsprodukt erhalten worden, doch müssen darüber weitere Untersuchungen angestellt werden.

Was die Reaktionsprodukte bei der Polymerisation betrifft, so kommt man nach den bisherigen Erfahrungen in vielen Fällen zu verschiedenartigen Produkten, je nachdem sich die Ketene in reinem Zustand oder bei Gegenwart von Kondensationsmitteln polymerisieren. In ersterem Falle entstehen fast allgemein dimolekulare Produkte, Cyclobutanderivate.

$$2\,R_2C{=}CO \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}{-}CO \\ \;|\qquad\;\; | \\ OC{-}{-}CR_2 \end{array}$$

So sind von fast allen Ketenen als Polymere Vertreter von diesem bisher noch fast unbekannten Ringsystem erhalten worden[1]).

Kohlensuboxyd sollte zu folgendem Cyclobutanderivat führen, das als Keten sich weiter polymerisieren kann und eventuell zur Bildung der von Diels beobachteten hochmolekularen, amorphen Produkte Anlaß gibt[2]).

$$2\,OC{=}C{=}CO \rightarrow \begin{array}{r} OC{-}{-}C{=}CO \\ |\qquad\; | \;\;\; \\ OC{=}C{-}{-}CO \;\; \end{array}$$

Die *Diketocyclobutanderivate* sind teils feste, teils flüssige Körper; zum Unterschied von den Ketenen sind sie alle farblos. In bezug auf ihre Beständigkeit verhalten sie sich sehr verschieden. Von einigen Pro-

---

[1]) Reines Diphenylketen geht bei monatelangem Stehen in ein dimolekulares Polymerisationsprodukt vom Schmp. 188° über, dessen Konstitution noch unbekannt ist. Das Tetraphenyldiketocyclobutan erhält man am besten durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenylketen-Chinolin auf ca. 200°, allerdings nur in geringer Ausbeute neben einem weiteren Polymerisationsprodukt vom Schmp. 176°.

[2]) O. Diels und G. Meyerheim (Ber. **40**; 355) [1907] erwähnen, daß das Polymerisationsprodukt des Kohlensuboxyds der monomolekularen Muttersubstanz in seinen Anhydrideigenschaften ähnelt. Ein derartiges Verhalten würde durch die obige Formulierung verständlich. Die Rückbildung von Kohlensuboxyd beim Erhitzen des Polymeren ließe sich auch hier wieder auf die Spaltung eines Cyclobutanringes zurückführen.

Nach Diels u. Wolf (Ber. **39**; 689 [1903]) können die Produkte, die bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kohlenoxyd sich bilden, und die von Brodie (Ann. Chim. Phys. **169**; 270) [1873] und Berthelot (Bull. Soc. Chim. [2] **26**; 101) [1876] untersucht worden sind, eventuell identisch sein mit den Polymerisationsprodukten des Kohlensuboxyds.

dukten lassen sich Derivate herstellen, bei anderen ist der Vierring aber so empfindlich, daß er bei chemischen Eingriffen sofort verändert und aufgespalten wird.

Ein beständiges Cyclobutanderivat liegt z. B. in dem von Wedekind[1]) entdeckten Tetramethyl-diketocyclobutan (Schmp. 113° bis 114°) vor, das man durch Polymerisation von Dimethylketen erhält. Dieser Ring widersteht in der Kälte der Einwirkung von Wasser, Sodalösungen und verdünnten Säuren; gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid zeigt er das normale Verhalten eines Ketons und wird also in ein Dioxim, Diphenylhydrazon und Disemicarbazon übergeführt. Ammoniak wirkt bei 120—130° in folgender Weise auf die Verbindung ein[2]):

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2C - CO & & (CH_3)_2C - C{=}NH \\ | \quad\quad | & \rightarrow & | \quad\quad | \\ OC - C(CH_3)_2 & & OC - C(CH_3)_2 \end{array}$$

Mit Aethylmagnesiumjodid endlich entsteht ein zweiwertiger tertiärer Alkohol, der weiter in einen Cyclobutankohlenwasserstoff übergeführt wurde[3]):

$$\begin{array}{ccccc} (CH_3)_2C - CO & & (CH_3)_2C - C{<}^{C_2H_5}_{OH} & & (CH_3)_2C - C{<}^{C_2H_5}_{H} \\ | \quad | & \rightarrow & | \quad | & \rightarrow & | \quad | \\ OC - C(CH_3)_2 & & {}^{C_2H_5}_{OH}{>}C - C(CH_3)_2 & & {}^{C_2H_5}_{H}{>}C - C(CH_3)_2 \end{array}$$

Zu den beständigen Cyclobutanderivaten gehört auch das Tetraäthyldiketocyclobutan[4]) und ebenso sind Tetraphenyldiketocyclobutan und Diphenyldimethyldiketocyclobutan[5]), kurz allgemein die Polymeren der Ketoketene recht haltbar;

Die anderen Keten-Polymeren sind dagegen viel empfindlicher und stellen zum Teil sehr reaktionsfähige Körper dar, die sich unter Aufspalten des Vierrings zersetzen.

Am unbeständigsten ist das Polymere des Ketens, das einfache Diketocyclobutan[6]), eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 126 bis 127°, die einen äußerst stechenden Geruch besitzt. Mit Wasser

---

[1]) E. Wedekind u. Weißwange, Ber. 39; 1631 [1907].

[2]) E. Wedekind u. M. Miller, Ber. 43; 834 [1910].

[3]) E. Wedekind u. M. Miller, Ber. 44; 3285 [1911].

[4]) Dargestellt durch Polymerisation von Diäthylketen bei 100°, von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, Karlsruhe.

[5]) Staudinger u. L. Ruzicka, Ann. 380; 302 [1911].

[6]) Chick u. Wilsmore, Journ. Chem. Soc. 93; 946 [1908]. Proc. Chem. Soc. 24; 100.

reagiert das Polymere sehr heftig und es bildet sich Acetessigsäure; mit Anilin entsteht das Anilid dieser Säure:

$$\begin{array}{l}H_2C{-}CO\\ \;|\quad\;\; |\\ OC{-}CH_2\end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{l}CH_2COOH\\ |\\ COCH_3\end{array}$$

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin treten 2 Mol. in Reaktion und es entsteht das Phenylhydrazon-Phenylhydrazid der Essigsäure [1]; ganz analog wirkt auch Semicarbazid:

$$\begin{array}{l}CH_2{-}CO\\ |\qquad\;\; |\\ CO{-}CH_2\end{array} + 2\,C_6H_5NHNH_2 \rightarrow \begin{array}{l}CH_3C{-}CH_2CONHNHC_6H_5\\ \quad\;\, \|\\ \quad NNHC_6H_5\end{array} + H_2O$$

Auch Brom wirkt aufspaltend und führt zu dem γ-Bromacetessigsäurebromid [2].

$$\begin{array}{l}H_2C{-}CO\\ \;|\quad\;\; |\\ OC{-}CH_2\end{array} + Br_2 \rightarrow \begin{array}{l}CH_2COBr\\ |\\ COCH_2Br\end{array}$$

Bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz entsteht Butylaldehyd [2][3].

$$\begin{array}{l}H_2C{-}CO\\ \;|\quad\;\; |\\ OC{-}CH_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_2{-}COH\\ |\\ CH_2{-}CH_3\end{array}$$

Nur von Alkohol und Phenolen wird der Ring nicht angegriffen; wenigstens bei Abwesenheit von Säure [2]. Bei Gegenwart von kleinen Mengen Säure dagegen bilden sich Acetessigester.

---

[1]) Chick u. Wilsmore, Journ. Chem. Soc. 93; 946 [1908]. Proc. Chem. Soc. 24; 100.

[2]) Wilsmore u. Chick, Journ. Chem. Soc. 97; 1978 [1910].

Diese Reaktion beweist endgültig, daß das Keten-Polymere ein Cyclobutanderivat ist, denn aus einem Acetylketen müßte sich mit Brom das α-Bromacetessigsäurebromid bilden.

$$CH_3COCH{=}CO + Br_2 = CH_3COCHBrCOBr$$

Daß tatsächlich ein γ-Bromacetessigsäurebromid vorliegt, wurde durch Ueberführen dieses Körpers in das schon bekannte γ-Bromacetessigsäureanilid bewiesen, das weiter mit Schwefelsäure zu einem ω-Brom-2-oxy-4-methylchinolin kondensiert wurde.

$$\begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CO\\ CH_2\\ CO\\ NH\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ C\\ CH\\ COH\\ N\end{array} + H_2O$$

[3]) Vgl. über die Reduktion des Cyclobutans zu Butan: Willstätter und James Bruce, Ber. 40; 3982.

Infolge dieser eigentümlichen Reaktionen des Diketocyclobutans nahmen die Entdecker desselben, Chick und Wilsmore, anfangs an, daß in dem Körper das Acetylketen vorliege, das ja größtenteils dieselben Reaktionen zeigen sollte [1]).

Bei einer Reaktion verhält sich das Polymere auch völlig wie ein Acetylketen; mit Pyridin reagiert es unter Wärmeentwicklung und geht in Dehydracetsäure über, in das Polymerisationsprodukt, das auch aus dem Keten unter den gleichen Bedingungen entsteht [2]).

$$2\,\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad\quad | \\ CO-CH_2 \end{matrix} \rightarrow 2\,CH_3COCH{=}CO \rightarrow \begin{matrix} & CO & \\ / & & \backslash \\ CH & & CHCOCH_3 \\ \| & & | \\ CH_3C & & CO \\ \backslash & & / \\ & O & \end{matrix}$$

Ganz ähnliche Reaktionen wie das einfache Diketocyclobutan zeigt das Polymerisationsprodukt des Phenylketens, das Diphenyldiketocyclobutan, nur ist dasselbe ein fester Körper und weit beständiger [3]). Bei Einwirkung von Wasser, resp. Alkalien erhält man allerdings hier nicht die Diphenylacetessigsäure, sondern ihr Spaltungsprodukt, das Dibenzylketon.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH-CO \\ | \quad\quad\quad | \\ CO-CHC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH-COOH \\ | \\ CO-CH_2C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ CO-CH_2C_6H_5 \end{matrix} + CO_2$$

Mit Ammoniak dagegen entsteht das Diphenylacetessigsäureamid:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH-CO \\ | \quad\quad\quad | \\ CO-CHC_6H_5 \end{matrix} + NH_3 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH-CONH_2 \\ | \\ CO-CH_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Das Polymere des Methylketens, eine Flüssigkeit, ist sehr empfindlich; es konnte nicht in reinem Zustand dargestellt, aber durch sein Spaltprodukt mit Wasser, das Diäthylketon, nachgewiesen werden [4]).

Die beiden letzten Cyclobutanderivate werden nicht quantitativ auf-

---

[1]) Vgl. dazu Staudinger u. Bereza, Ber. 42; 4908 [1909].

[2]) Nach Collies Formulierung der Dehydracetsäure läßt sich ihre Bildung durch eine Kondensation von 2 Mol. Diketocyclobutan wie folgt erklären (Chick u. Wilsmore, Trans. Chem. Soc. 97; 1978 [1900]:

$$CO{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}C\boxed{O + H_2}C{<}{\substack{CO\\CO}}{>}CH_2 \rightarrow CO{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}C:C{<}{\substack{CO\\CO}}{>}CH_2 + H_2O \rightarrow$$

$$CO{<}{\substack{CH_2\\CH_3}}{\diagdown}C(OH):C{<}{\substack{CO\\CO}}{>}CH_2 \rightarrow CH_3.CO.CH_2.C{\substack{\nearrow CH.CO\\ \searrow O-CO}}{>}CH_2$$

[3]) Nach Versuchen von Herrn Dr. Bereza, Karlsruhe, vgl. Ber. 44; 537 (1911].

[4]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, vgl. Ber. 44; 535.

gespalten, sondern bei den beschriebenen Reaktionen wird ein großer Teil des Diketons in eine Enolverbindung umgelagert.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-CO \\ \quad | \qquad | \\ CO-CHC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C{=}COH \\ \quad | \qquad | \\ CO-CHC_6H_5 \end{array}$$

So entsteht aus dem Dimethyldiketocyclobutan das Dimethylcyclobutenolon (Schmp. 140°), das von Schroeter schon früher auf anderem Wege, nämlich durch Kondensation von Dimethylacetondicarbonsäureester mit conc. Schwefelsäure erhalten worden war [1]).

$$\begin{array}{l} CH_3CH-CO\,\fbox{OC_2H_5} \\ \quad | \\ CO-C\,\fbox{H}-COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3CH-CO \\ \quad | \qquad | \\ CO-C\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_3C{=}COH \\ \quad | \qquad | \\ CO\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3C{=}COH \\ \quad | \qquad | \\ CO\text{-}CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array}$$

Diese Enolverbindungen sind feste, gut krystallisierte, farblose Körper von saurem Charakter. In Natronlauge lösen sie sich, zum Unterschied von den Diketocyclobutanderivaten, unverändert. In saurer Lösung dagegen erleiden sie eine Zersetzung, die aber noch nicht näher studiert worden ist.

Die Enolverbindung des Diketocyclobutans, das Cyclobutenolon, das wohl auch eine feste, krystallisierte Säure darstellen müßte, ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Aehnlich empfindlich wie die Polymeren der Aldoketene ist auch der Diäthyldiketocyclobutandicarbonester, das Polymerisationsprodukt des Aethylketencarbonesters. Es wird schon in der Kälte durch Wasser aufgespalten und geht nach folgender Gleichung in den Diäthylacetondicarbonester über [2]).

$$\begin{array}{l} {}^{COOC_2H_5}_{C_2H_5}{>}C-CO \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad CO-C{<}^{C_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} {}^{COOC_2H_5}_{C_2H_5}{>}C-COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad CO-CH{<}^{C_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5CH-CO-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad C_2H_5 \qquad C_2H_5 \end{array} + CO_2$$

---

[1]) G. Schroeter u. Stassen, Ber. 40; 1604 [1907].

[2]) Nach Versuchen von Herrn Modrzejewski, Karlsruhe; vgl. Ber. 44; 527 [1911].

Eine andere Spaltung erleidet das Polymere beim Verseifen mit alkoholischem Aetznatron; es liefert Aethylmalonsäure, indem der Ring an zwei Stellen geöffnet wird [1]).

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>\!\!\begin{array}{c} C—CO \\ |\quad\ \ | \\ CO—C \end{array}\!\!<\!\!\begin{array}{l} C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 4\,H_2O \rightarrow 2\,C_2H_5CH\begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} + 2\,C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise verläuft die Reaktion mit Anilin unter Bildung von Aethylmalonestersäureanilid.

Die beschriebenen Aufspaltungen sind nicht auf die letztgenannten unbeständigen Ketenpolymeren beschränkt, auch die relativ haltbaren Polymerisationsprodukte der Ketoketene zeigen eine analoge Aufspaltung des Rings, nur bei höherer Temperatur. So wird das Tetraphenyldiketocyclobutan [2]) und das Tetramethyldiketocyclobutan [3]) durch Kochen mit Alkalien in folgende Ketone übergeführt, wobei man primär die Bildung von Acetessigsäuren annehmen muß:

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C—CO \\ |\qquad\ | \\ CO—C(C_6H_5)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C—COOH \\ | \\ CO—CH(C_6H_5)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2CH \\ | \\ CO—CH(C_6H_5)_2 \end{array} + CO_2$$

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C—CO \\ |\qquad\ | \\ CO—C(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow (CH_3)_2CH—CO—CH(CH_3)_2$$

Als Nebenprodukt bildet sich dabei infolge zweifacher Aufspaltung des Ringes Diphenylessigsäure resp. Isobuttersäure. Z. B.

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C—CO \\ |\qquad\ | \\ CO—C(CH_3)_2 \end{array} + 2\,H_2O = 2\,(CH_3)_2CHCOOH$$

Das Tetraäthyl-diketocyclobutan endlich ist noch beständiger, und wird von Natronlauge erst beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° angegriffen [4]):

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2C—CO \\ |\qquad\ | \\ CO—C(C_2H_5)_2 \end{array} \rightarrow (C_2H_5)_2CHCOCH(C_2H_5)_2$$

Mit Anilin erfolgt ebenfalls bei höherer Temperatur zweifache Aufspaltung unter Bildung von Diphenylacetanilid resp. Isobuttersäureanilid; es ist bemerkenswert, daß beim Tetramethyl-diketocyclobutan durch dieses Reagens eine Ringaufspaltung erreicht werden kann, während bei Ein-

---

[1]) Staudinger u. Bereza, Ber. 42; 4908 [1909].

[2]) Nach Versuchen von Herrn Dr. Göller, Karlsruhe; vgl. Ber. 44; 531 [1911].

[3]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, Ber. 44; 528 [1911].

[4]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, Karlsruhe.

wirkung von Phenylhydrazin oder Ammoniak die Carbonylgruppe substituiert wird [1]).

Die besprochenen Reaktionen sind für die Vierringe keineswegs allein charakteristisch. Sie stellen vielmehr die Aufspaltung eines β-Diketons dar; auch ein Sechsring, der die Diketongruppe enthält, kann in gleicher Weise aufgespalten werden, wie z. B. die Ueberführung des Dihydroresorcins in γ-Acetylbuttersäure zeigt [2]).

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & / \quad \backslash & \\ H_2C & & CO \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \backslash \quad / & \\ & CO & \end{array} + H_2O \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH$$

Charakteristischer für den Vierring ist dagegen eine Zersetzung, die er bei höherem Erhitzen erleidet: Dabei werden die *Cyclobutanderivate* wieder zu *den monomolekularen Ketenen entpolymerisiert:*

$$\begin{array}{cc} R_2C & -CO \\ | & | \\ CO & -CR_2 \end{array} \rightleftarrows 2\,R_2C{=}CO$$

Diese Spaltung tritt nicht nur bei Polymerisationsprodukten ein, sondern sie ist allen Cyclobutanderivaten, wie überhaupt allen Vierringen gemeinsam, wofür im vierten Abschnitt der Arbeit noch zahlreiche Beispiele angeführt werden [3]).

Die Polymerisationsprodukte der Aldoketene, das Diketocyclobutan und das Diphenyldiketocyclobutan wurden bisher noch nicht entpolymerisiert [4]).

Die übrigen Ketenpolymeren konnten dagegen gespalten werden, aber unter ganz verschiedenen Bedingungen. Der Diäthyldiketo-cyclobutandicarbonester geht schon beim Destillieren unter 15 mm bei ca. 200° in den Aethylketencarbonester über [5]). Das Tetraphenyldiketocyclobutan

[1]) Wedekind u. Miller, Ber. **43**; 834 [1910].

[2]) D. Vorländer, Ann. **294**; 253 [1897].

[3]) Staudinger, Ber. **44**; 521 [1911].

[4]) Ebensowenig gelang die Spaltung bei den ungesättigten Vierringen, dem Diphenyl- und Dimethylcyclobutenolon; es ist überhaupt wahrscheinlich, daß sich die letzteren Körper als ungesättigte Vierringe bei der Zersetzung ganz anders verhalten und daß hier die obige Spaltung nicht glatt durchzuführen ist. Ueber die Spaltung von Cyclobutenderivaten vgl. Willstätter u. W. Schmädel, Ber. **38**; 1992.

[5]) Diese zum Teil leicht erfolgende Spaltung der Cyclobutanringe ist auffallend; sie gab zu Bedenken über die Richtigkeit der Formulierung Anlaß und führte zu der Vorstellung, daß in den dimolekularen Körpern im Gegensatz zu den bekannten beständigen Cyclobutanderivaten Molekularverbindungen vorliegen, daß also hier die

Keten	Polymerisationsgeschwindigkeit	Polymerisationsprodukt	Sdp. resp. Smp.	Entpolymerisation findet statt:	Aufspaltung durch NaOH
$CH_2=CO$	sehr groß	CH_2-CO*) $\vert \quad \vert$ $CO-CH_2$	Smp. −7,5° Sdp. 126–127°	nicht beobachtet	äußerst leicht in der Kälte
$CH_3CH=CO$	sehr groß	CH_3CH-CO $\vert \quad \vert$ $CO-CHCH_3$	flüssig	?	sehr leicht ?
		↓ $CH_3CH-COH$ $\vert \quad \Vert$ $CO-CCH_3$	Smp. 140°	Zersetzung beim Erhitzen	in NaOH unverändert löslich
$C_6H_5CH=CO$	sehr groß	C_6H_5CH-CO $\vert \quad \vert$ $CO-CHC_6H_5$	Smp. 73°	nicht beobachtet	leicht, z. T. umgelagert in Enol
		↓ $C_6H_5CH-COH$ $\vert \quad \Vert$ $CO-CC_6H_5$	Smp. 160°	Zersetzung beim Erhitzen	in NaOH unverändert löslich
$\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{C_2H_5}>C=CO$	sehr groß	$\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{C_2H_5}>C-CO$ $\vert \quad \vert$ $CO-C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{COOC_2H_5}$	Sdp. 113–116° bei 0,16 mm	sehr leicht (bei 200°)	sehr leicht in der Kälte
$(CH_3)_2C=CO$	groß	$(CH_3)_2C-CO$ $\vert \quad \vert$ $CO-C(CH_3)_2$	Smp. 113–114° Sdp. 158–160°	schwer, über 500° (destill. unzersetzt)	beim Erwärmen auf 100°
$(C_2H_5)_2C=CO$	gering	$(C_2H_5)_2C-CO$ $\vert \quad \vert$ $CO-C(C_2H_5)_2$	Smp. 23–24° Sdp. 95° bei 15 mm	destilliert unzersetzt	sehr schwer, bei langem Erhitzen auf 180°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}>C=CO$	gering	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}>C-CO$ $\vert \quad \vert$ $CO-C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}$	Smp. 162°	z. T. beim Destillieren, ca. 300°	?
$(C_6H_5)_2C=CO$	sehr gering	$(C_6H_5)_2C-CO$ $\vert \quad \vert$ $CO-C(C_6H_5)_2$	Smp. 244°	beim Destillieren, ca. 400°	beim Erwärmen auf dem Wasserbad

*) Weitere Constanten vgl. F. Chick u. Fr. Wilsmore, Journ. Chem. Soc. 93; 946 [1908]. — Journ. Chem. Soc. 97; 1978 [1910].

entpolymerisiert sich vollständig beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, also bei weit höherer Temperatur; das Tetramethyldiketocyclobutan endlich ließ sich nur so in Dimethylketen glatt verwandeln, daß man verdünnte Dämpfe desselben über eine durch elektrischen Strom zum Glühen gebrachte Platinspirale leitete [1]). Unter gleichen Bedingungen wurde auch das Diphenyl-dimethyldiketocyclobutan entpolymerisiert [2]).

Nebenstehende Tabelle soll noch einmal über die Polymerisation der Ketene zusammenhängend Aufschluß geben.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, verläuft die Polymerisation der Ketene zum Teil anders bei Gegenwart eines Kondensationsmittels; wenigstens scheinen folgende Beobachtungen dafür zu sprechen: Wedekind [3]) erhielt bei seinen Versuchen, aus Säurechloriden mit starken Tertiärbasen Ketene darzustellen, — Versuche, die im ersten Kapitel genauer beschrieben sind, — nicht die monomolekularen Ketene, sondern Polymerisationsprodukte derselben; und zwar statt des Ketens die Dehydracetsäure, die man als vierfach molekulares Keten auffassen kann, statt des Methyl- und Phenylketens Pyrononderivate, die die dreifache Molekulargröße der erwarteten Ketene haben; statt des Dimethylketens endlich erhielt er das Tetramethyldiketocyclobutan, hier also das Produkt, das auch bei der Polymerisation von reinem Dimethylketen entsteht.

In einer neueren Arbeit [4]) wirft allerdings Wedekind die Frage auf, ob die Pyrononderivate tatsächlich als Polymere der Ketene aufzufassen sind, oder ob sie sich nicht vielmehr durch eine Kondensationsreaktion aus den Säurechloriden gebildet haben. Z. B.

$$3\,C_6H_5CH_2COCl \rightarrow C_6H_5CH_2COCH(C_6H_5)COCH(C_6H_5)COCl + 3\,HCl \rightarrow$$

```
                 CO                              CO
                /  \                            /  \
         C6H5C      CHC6H5               C6H5C      CHC6H5
             ||      |          →            ||      |        + HCl  →
     C6H5CH2C       CO               C6H5CH2C       CO
             |       |                           \  /
            OH      Cl                            O
```

Benzyldiphenylpyronon.

Bindung der beiden Ketenmoleküle nicht durch normale, sondern durch andersartige Valenzkräfte, durch Molekularvalenzen erfolgt sei. Vgl. Schroeter, Z. f. angew. Chem. 24; 232 [1911]. Daß aber trotzdem die Formulierung als Cyclobutanderivate zutreffend ist, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß auch andere Cyclobutanderivate wie überhaupt andere Vierringe in gleicher Weise gespalten werden.

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer, vgl. auch Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 44; 2212 [1911].

[2]) Staudinger u. L. Ruzicka, Ann. 380; 302 [1911].

[3]) E. Wedekind, Ann. 323; 246 [1902].

[4]) E. Wedekind, Ann. 378; 261 [1910].

$$\rightarrow \begin{array}{ccc} & COH & \\ C_6H_5C & & CC_6H_5 \\ \| & & | \\ C_6H_5CH_2C & & CO \\ & O & \end{array}$$

Enolform.

Diese Frage ließe sich dadurch entscheiden, daß man untersuchte, ob die Ketene sich in Gegenwart von Tertiärbasen zu Pyrononderivaten polymerisieren, also anders als im reinen Zustand. Beim Phenyl- und Methylketen wurden diese Versuche bisher noch nicht durchgeführt, das Keten verwandelt sich dagegen tatsächlich bei Gegenwart von Pyridin in Dehydracetsäure [1]).

Auch andere Kondensationsmittel können zu abweichendem Polymerisationsverlauf führen. So wurden bei der Darstellung des Dimethylketens aus Bromisobuttersäurebromid in der ätherischen Bromzinklösung neben dem festen Cyclobutanderivat noch zwei flüssige, ebenfalls dimolekulare Keten-Polymerisationsprodukte gefunden, die sich wohl aus dem Keten bei Gegenwart des Bromzinks gebildet haben; bei der Polymerisation von reinem Dimethylketen wurde nämlich ihre Bildung nie beobachtet [2]).

Aus dem Diphenylketen wurden noch zwei andere Polymerisationsprodukte erhalten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Der eine Körper (Smp. 176°) bildet sich beim Erhitzen des Ketens in Gegenwart von Formaldehyd, Acetaldehyd [3]) oder Chinolin [4]), der andere (Smp. 188°) — ein dimolekulares Produkt — beim Erhitzen in Gegenwart von Acetophenon [5]) oder Benzoylbromid.

In der Regel erhält man aus dem Diphenylketen Harze, wenn man es mit Kondensationsmitteln, wie mit Zinkchlorid oder Natriumacetat erhitzt. Das Phenylisocyanat läßt sich dagegen unter diesen Bedingungen zu einem trimolekularen Körper polymerisieren [6]).

---

[1]) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 41; 297 [1908].

[2]) St. u. H. W. Klever, Ber. 40; 1150 [1907]. Ferner Versuche von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer.

[3]) St. u. N. Kon, Ann. 384; 88, 109 [1911].

[4]) St., Ber. 44; 521 [1911].

[5]) St. u. N. Kon, Ann. 384; S. 109 [1911].

[6]) A. W. Hoffmann, Ber. 18; 3225 [1885].

3. Kapitel. Autoxydation der Ketene [1][2]).

Nicht alle Ketene sind autoxydabel; bei den Aldoketenen z. B. sind noch keine Autoxydationsprozesse beobachtet worden; die Ketoketene dagegen gehören zu den stark autoxydablen organischen Körpern. Das Diphenylketen ist gegen Luftsauerstoff ungefähr so empfindlich, wie das Triphenylmethyl [3]). Es ist ja möglich, daß auch die Aldoketene autoxydiert werden, sicher erfolgt aber im Vergleich zu den Ketoketenen die Einwirkung von Sauerstoff nur sehr langsam, und da die Aldoketene durch Polymerisation sehr schnell verändert werden, so konnte man diesen Autoxydationsprozeß nicht beobachten.

Ob die einzelnen Ketoketene sich in der Autoxydationsgeschwindigkeit unterscheiden, darüber wurden noch keine Beobachtungen gemacht.

Die Untersuchung der Autoxydation der Ketoketene ist insofern interessant, als man ihren Verlauf in einzelnen Stufen genauer verfolgen kann. Es wurden nämlich hier die primären Autoxydationsprodukte, die Moloxyde, in einigen Fällen erhalten [4]), und dann war es auch möglich, die Zusammensetzung der sekundären Produkte kennen zu lernen; so konnte ein genaueres Bild über den Verlauf der Autoxydation gewonnen werden, als es in anderen Fällen möglich ist.

Die primären Autoxydationsprodukte von Dimethyl- und Diäthylketen erhält man durch Einleiten von Sauerstoff in eine auf -20^0 gekühlte Lösung. Diese Moloxyde sind weiße amorphe Pulver; das des Dimethylketens ist etwas haltbarer als das des Diäthylketens, in trocknem und reinem Zustand explodieren aber beide spontan äußerst heftig. In ätherischer Suspension tritt spontaner Zerfall nicht ein, sondern beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zerfallen die Moloxyde allmählich unter Kohlensäureabspaltung in Aceton, resp. Diäthylketon. Ihren Peroxydcharakter erweisen diese Verbindungen außer durch ihre Explosivität durch die Oxydation wässeriger Jodkaliumlösung. Beim Phenyl-methylketen ist das Moloxyd noch unbeständiger. Es ist nur bei -80^0 zu erhalten, und zersetzt sich beim Erwärmen auf etwas höhere Temperatur

---

[1]) Die Autoxydation des Dimethylketens ist von Herrn Dr. H. W. Klever (vgl. Dissertation, Straßburg 1907), die des Diäthylketens von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer bearbeitet worden. Ueber die Autoxydation des Phenylmethylketens vgl. L. Ruzicka, Dissertation, Karlsruhe 1911, über die des Diphenylketens K. Dyckerhoff, Dissertation, Karlsruhe 1910.

[2]) Vgl. dazu Engler u. Weißberg: Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904. Ferner C. Engler u. Mitarbeiter, Ber. **30**; 1669 [1897]. Ber. **31**; 3046 [1898]. Ber. **33**; 1090 [1900]. Ber. **34**; 2933 [1901] u. a.

[3]) Gomberg, Ber. **33**; 3150 [1900].

[4]) Derartige Moloxyde wurden zuerst bei den Fulvenen erhalten; vgl. C. Engler u. Frankenstein, Ber. **34**; 2933.

heftig unter Bildung von Acetophenon und Kohlensäure. Beim Diphenylketen endlich ist auch bei —80° kein Körper mit Peroxyd-Eigenschaften zu isolieren, sondern man erhält Zerfallsprodukte; also die Bildungsgeschwindigkeit[1]) des Moloxyds ist hier geringer als seine Zersetzungsgeschwindigkeit. Daraus ist aber nicht etwa zu schließen, daß die Bildung sehr langsam erfolgt, das Keten wird vielmehr, — soweit sich beobachten läßt, — mindestens gerade so schnell autoxydiert wie das Dimethylketen, nur ist hier eben das Moloxyd besonders unbeständig.

Von sekundären Autoxydationsprodukten erhält man einmal die normalen Produkte der Oxydation, Ketone und Kohlensäure:

$$R_2C{=}CO + O_2 \rightarrow R_2CO + CO_2$$

Diese Produkte entstehen auch bei der Oxydation mit gewöhnlichen Oxydationsmitteln, wenigstens wurden beim Diphenylketen, als es mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert wurde, Benzophenon und Kohlensäure — allerdings nicht quantitativ — erhalten, die Reaktion ging also nach obiger Gleichung vor sich[2]).

Bei der Autoxydation aber bilden sich die beiden Spaltungsstücke, Keton und Kohlensäure, je nach dem Ausgangskörper, in ganz verschiedener Menge neben anderen Produkten, die nachher besprochen werden. Der Umfang der Reaktion in dieser Richtung konnte in jedem Falle durch Auffangen der abgespaltenen Kohlensäure in titrierter Barytlauge ermittelt werden.

Nach der untenstehenden Tabelle zerfallen gerade die Ketene, deren Moloxyd relativ beständig ist, wie das Dimethylketen, zur größten Menge in Keton und Kohlensäure, während das Diphenylketen, bei dem das Moloxyd nicht nachzuweisen, also sicher sehr unbeständig ist, nur wenig von diesen Oxydationsprodukten bildet.

Keten	Beständigkeit des Moloxyds	Größe der Keton- und CO_2-Spaltung	Menge des isolierten Ketenoxyds
$(CH_3)_2C{=}CO$	—10° beständig	ca. 85 %[3])	nicht beobachtet
$(C_2H_5)_2C{=}CO$	etwas unbeständiger	ca. 60 „	sehr gering
$\frac{CH_3}{C_6H_5}{>}C{=}CO$	—80° beständig	ca. 30 „	reichlicher
$(C_6H_5)_2C{=}CO$	—80° unbeständig	ca. 15 „	Hauptprodukt der Reaktion

[1]) Vgl. C. Engler u. Weißberg, l. c. S. 53.

[2]) Die Ausbeute an den Oxydationsprodukten ist nicht quantitativ, weil ein großer Teil des Diphenylketens auch beim Arbeiten in gut getrockneter Acetonlösung in Diphenylessigsäure übergeführt wird; das Wasser rührt wohl von einer Oxydation des Acetons her.

[3]) Daß bei der Autoxydation des Dimethylketens sich nur 85 % des Ketens in

Außer diesen Spaltungsstücken werden bei der Autoxydation noch Verbindungen erhalten, bei denen das Ketenmolekül noch als ganzes vorhanden ist, sich aber mit einem Atom Sauerstoff verbunden hat. Diese Körper haben also die allgemeine Zusammensetzung

$$\left[\begin{array}{c} R_2C-CO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}\right]_x$$

und wurden kurzerhand als Ketenoxyde bezeichnet. Man erhält dieselben in der Regel durch Einleiten von Sauerstoff in die ätherische Lösung des betreffenden Ketens bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich das Oxyd meist als Niederschlag ausscheidet. Beim Dimethylketen wurde zwar noch kein Ketenoxyd beobachtet, und beim Diäthylketen nur in ganz geringer Ausbeute. Reichlicher bildet es sich beim Phenylmethylketen; beim Diphenylketen endlich sind Produkte der obigen Zusammensetzung die Hauptprodukte der Autoxydation. Also nimmt mit der Unbeständigkeit der Moloxyde die Bildung der Ketenoxyde zu, wie auch obige Tabelle zeigt.

Was die Konstitution der Ketenoxyde angeht, so wurden bisher nur beim Diphenylketen genauere Untersuchungen darüber angestellt. Man erhält dort ein Gemisch von Körpern dieser Zusammensetzung, aus dem sich durch verschiedene Löslichkeit zwei Körper isolieren lassen: ein in Aether leicht lösliches Ketenoxyd, das bei ca. 130° schmilzt und ein schwerlösliches hochschmelzendes (220°). Beide Produkte sind amorph, und Molekulargewichtsbestimmungen ließen sich nicht mit ihnen ausführen. Es ist aber anzunehmen, daß diese Ketenoxyde höher molekulare Körper vorstellen; nach den Reaktionen können sie als Polymerisationsprodukte des α-Lactons der Benzilsäure aufgefaßt werden, und es kämen dabei folgende Formeln in Betracht[1]):

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C-CO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C-CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \qquad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO-C(C_6H_5)_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{(C_6H_5)_2C-CO} \\ \diagup & \diagdown \\ O & O \\ | & | \\ CO & C(C_6H_5)_2 \\ | & | \\ (C_6H_5)_2C & CO \\ \diagdown & \diagup \\ \multicolumn{2}{c}{O} \end{array} \quad \text{usw.}$$

Aceton und Kohlensäure zersetzen und kein Ketenoxyd dabei beobachtet wurde, liegt daran, daß ein Teil des Ketens infolge seiner Polymerisation sich dem Autoxydationsprozeß entzieht. Nach Engler u. Weißberg (Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179) sollen ja Polymerisationsprozesse durch Autoxydationen eine Beschleunigung erfahren.

[1]) Vgl. über die Annahme von Polymerisation bei β-Lactonen Schroeter und

Die zweite Formel ist früher dem Benzilid zuerteilt worden, das aber nach Stollé ein Aetheranhydrid der Benzilsäure darstellt [1]).

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ O\!<\quad\;\; >\!O \\ (C_6H_5)_2C{-}CO\end{array}$$

In ihren chemischen Reaktionen verhalten sich die Ketenoxyde wie monomolekular, und zwar, wie gesagt, wie das α-Lacton der Benzilsäure. Nur unterscheiden sich beide voneinander durch verschiedene Reaktionsfähigkeit; bei dem niedrigschmelzenden Ketenoxyd treten dieselben Reaktionen bei sehr viel tieferer Temperatur und viel leichter ein, als beim hochschmelzenden, eventuell höhermolekularen. Beim Erhitzen mit Wasser erhält man aus dem niedermolekularen Ketenoxyd Benzilsäure, das höhermolekulare wird erst durch längeres Kochen mit Eisessig oder Alkalien umgewandelt:

$$\left(\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{array}\right)_x + xH_2O \rightarrow x(C_6H_5)_2COHCOOH$$

Mit Methylalkohol entsteht Diphenylmethoxy-essigsäure (I), und nicht, wie man erwarten sollte, Benzilsäureester (II).

$$\text{I}\quad \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; OCH_3\end{array}$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}COOCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; OH\end{array}$$

Mit Anilin endlich werden die Ketenoxyde quantitativ in Diphenylanilidoessigsäure übergeführt, ohne daß sich Benzilsäureanilid bildet.

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{array} + NH_2C_6H_5 \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; NHC_6H_5\end{array}$$

Erwähnt sei endlich noch eine eigentümliche Umlagerung: beim vorsichtigen Erhitzen auf höhere Temperatur werden die Ketenoxyde in Benzilid umgewandelt, bei höherem Erhitzen erhält man dagegen neben großer Menge harziger Bestandteile die Zersetzungsprodukte des Benzilids, Diphenylketen, Benzophenon und Kohlensäure, so daß also aus dem Autoxydationsprodukt das Keten teilweise wieder zurückgebildet werden

Eisleb, Ann. 367; 163 [1909]. Auch in den Malonsäureanhydriden, die als β-Lactone aufgefaßt werden können, liegen hochmolekulare Körper vor, und die Polymerisation kann hier in gleicher Weise erfolgen, wobei man zu Ringsystemen kommt, die eine ähnliche Bindung aufweisen.

[1]) R. Stollé, Ber. 43; 2473 [1910].

kann. Auf eine solche Umlagerung der Ketenoxyde ist wohl zurückzuführen, daß man bei der Autoxydation des Diphenylketens in siedender Benzollösung direkt das Benzilid erhalten kann; denn es ist anzunehmen, daß die Umlagerung unter diesen Bedingungen, wo sich das Ketenoxyd noch nicht oder nicht hoch polymerisiert hat, besonders leicht von statten geht.

Bei dem Diaethylketen und Phenylmethylketen wurde bisher jeweils nur ein Ketenoxyd isoliert, das in seinen physikalischen Eigenschaften dem hochmolekularen Produkte entspricht. In ihren chemischen Reaktionen aber wurden beide Körper noch nicht näher untersucht.

Sucht man aus diesen Resultaten ein Bild über den Autoxydationsverlauf zu gewinnen, so läßt sich die Bildung der Spaltungsstücke Keton und Kohlensäure sehr einfach erklären. Nach der Englerschen Theorie lagert sich bei den Autoxydationsprozessen der Sauerstoff als Molekül an; gemäß dem Schema:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} R_2C{=}CO \\ + \\ O{=}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C{-}CO \\ |\quad\ | \\ O{-}O \end{array}$$

Das Moloxyd liefert beim Zerfall Keton und Kohlensäure, eine Vierringspaltung [1]), die ganz analog dem Zerfall der β-Lactone [2]) ist.

$$\begin{array}{c} R_2C{-}CO \\ |\quad\ | \\ O{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_2C{-}CO \\ |\quad\ | \\ R_2C{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C \\ \| \\ R_2C \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ O \end{array}$$

Auffallend erscheint nur, daß dieser Zerfall so außerordentlich heftig vor sich geht; aber auch in anderen Fällen wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Zerfall eines Vierrings eine große Menge Energie frei wird; so zersetzt sich z. B. auch der Vierring aus Nitrosobenzol und Diphenylketen beim Erhitzen größerer Mengen auf den Schmelzpunkt sehr heftig, fast explosionsartig, obwohl sich hier kein Gas entwickelt [3]).

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\qquad\quad | \\ O{-}NC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array}$$

---

[1]) Vgl. S. 60.

[2]) Einhorn, Ber. 16; 2211 [1883].

[3]) Vgl. S. 90.

Für die Bildung der Monoxyde, der Ketenoxyde, ist dagegen eine Erklärung schwerer zu finden. Es könnten diese Körper dadurch entstehen, daß auf das obige Moloxyd ein weiteres Molekül Keten einwirkt. Mit dieser Auffassung würde übereinstimmen, daß mit der Unbeständigkeit der Moloxyde die Ketenoxydbildung zunimmt, daß also beim Diphenylketen diese Körper sehr reichlich auftreten. Wir hätten hier dann ganz genau dasselbe Autoxydationsschema wie bei der Autoxydation des Benzaldehyds.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} R_2C-CO \\ | \quad\; | \\ O-O \end{matrix} + R_2C{=}CO = 2\,\begin{matrix} R_2C-CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{matrix}$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O.O.H\end{matrix} + C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} = 2\,C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

Leitet man aber die Autoxydation des Diphenylketens so, daß das Keten immer mit überschüssigem Sauerstoff in Berührung ist, so erhält man auffallenderweise dieselben Autoxydationsprodukte, wie wenn man bei Anwendung eines Ketenüberschusses arbeitet. Nach der obigen Annahme hätte man im ersten Falle die Spaltprodukte des Moloxyds, also Benzophenon und Kohlensäure, wenigstens in Hauptmenge erwarten sollen, und nur im zweiten Falle eine beträchtliche Menge des Ketenoxyds.

Führt man weiter Diäthylketen bei tiefer Temperatur vollständig in sein Moloxyd über, so sollte man erwarten, daß beim Zerfall dieses Moloxyds sich nur Keton und Kohlensäure bilden, weil kein überschüssiges Keten vorhanden ist, um nach obiger Annahme ein Monoxyd zu bilden. Oder es müßte sonst beim Zerfall des Moloxyds ein Atom Sauerstoff abgegeben werden.

$$2\,\begin{matrix} (C_6H_5)_2C-CO \\ | \quad\; | \\ O-O \end{matrix} \rightarrow 2\,\begin{matrix} (C_6H_5)_2C-CO \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{matrix} + O_2$$

Beides wurde aber nicht beobachtet.

Dazu kommt noch, daß man bei der obigen Formulierung der Ketenoxydbildung annehmen müßte, daß ein Vierring in einen Dreiring übergeht, was an und für sich wenig Wahrscheinlichkeit hat. Es scheint daher nicht überflüssig, noch eine andere Möglichkeit für die Bildung der Ketenoxyde in Betracht zu ziehen.

Bei der Autoxydation muß man unbedingt festhalten, daß sich der Sauerstoff molekular anlagert. Aber diese Anlagerung braucht nicht nur nach dem obigen Schema, also unter Bildung eines Vierrings zu erfolgen, sondern kann auch asymmetrisch stattfinden, wobei folgendes Moloxyd entstände:

II $R_2C—CO$ (ring via O), $O{=}O$ $\rightarrow$ $R_2C—CO$ (ring via O)

Bei diesen Moloxyden wäre es nach ihrem Bau sehr leicht verständlich, daß sie unter Abgabe eines Sauerstoffatoms in Ketenoxyd übergehen.

Man hätte danach zwei Moloxyde, ein symmetrisches (Formel I) und ein asymmetrisches (Formel II) anzunehmen; danach müßte der Sauerstoff in zweierlei Weise bei den Autoxydationsprozessen wirken. Einfacher ist aber die Annahme, daß er sich immer erst asymmetrisch anlagert, und *daß das primäre Autoxydationsprodukt immer ein asymmetrisches Moloxyd* darstellt. Mit der Ostwaldschen Stufenregel, nach der bei einer Reaktion primär immer die Verbindung entsteht, deren Bildung mit dem geringsten Energieaufwand vor sich geht, ist diese Ansicht vereinbar. Dieses primäre Moloxyd ist sehr unbeständig, und wohl bisher noch in keinem Falle isoliert worden. Es zerfällt entweder sofort unter Abgabe eines Sauerstoffatoms in ein Monoxyd, wobei natürlich anzunehmen ist, daß dieses Atom zur Autoxydation eines zweiten Moleküls Keten dienen kann. Oder weiter kann sich dieses asymmetrische Moloxyd umlagern — es wäre dies die Umlagerung eines Dreirings in einen Vierring — und dieses in einzelnen Fällen beständige Moloxyd geht dann weiter durch die Ringspaltung in Keton und Kohlensäure über.

$R_2C—CO$ (ring via O), $O{=}O$ $\rightarrow$ $R_2C—CO$ (ring via O)

$\downarrow$

$R_2C—CO$ / $O—O$ (four-membered ring) $\rightarrow$ $R_2C{=}O + CO{=}O$

Der verschiedene Verlauf der Autoxydation bei den einzelnen Ketenen wäre also zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß sich das asymmetrische Moloxyd verschieden leicht in das symmetrische umlagert. Beim Dimethylketen erfolgt diese Umlagerung sehr leicht, beim Diphenylketen, wohl infolge der Phenylgruppen, sehr schwer. Beim Phenylmethylketen, das in der Mitte steht, geht ein Teil des asymmetrischen Moloxyds in das Ketenoxyd über, während ein anderer Teil sich in das symmetrische Moloxyd umlagert.

Um den Wert dieser Annahmen über den Verlauf des Autoxy-

dationsprozesses definitiv entscheiden zu können, muß ihre Brauchbarkeit auch bei Autoxydationsvorgängen anderer Körper erwiesen werden. Bei der Untersuchung der Autoxydation weiterer ungesättigter Verbindungen haben sich keine Widersprüche gegenüber dieser Auffassung ergeben, und sie erscheint immerhin geeignet, die zum Teil komplizierten Vorgänge der Autoxydation erklären zu helfen [1]).

4. Kapitel. Anlagerung von Ketenen an ungesättigte Verbindungen.

Eine der interessantesten Reaktionen der Ketene beruht auf ihrer Fähigkeit, sich an ungesättigte Körper anzulagern. Durch diesen Additionsprozeß entstehen in der Regel Vierringe, derart daß 1 Mol. Keten mit 1 Mol. des ungesättigten Körpers reagiert:

$$\begin{matrix} R_2C{=}CO \\ + \\ R_1{=}R_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R_2C{-}CO \\ | \quad\; | \\ R_1{-}R_2 \end{matrix}$$

In einigen Fällen wurde auch die Bildung von Sechsringen beobachtet, die dadurch entstehen, daß sich 2 Mol. Keten mit 1 Mol. der ungesättigten Verbindung vereinigen:

$$2R_2C{=}CO + R_1{=}R_2 \rightarrow \begin{matrix} & R_1{-}R_2 & \\ / & & \backslash \\ CO & & CR_2 \\ \backslash & & / \\ & CR_2{-}CO & \end{matrix}$$

Diese Additionsreaktionen wurden bisher fast ausnahmslos nur bei den Ketoketenen gefunden, und besonders wurden sie bei dem leicht zugänglichen Diphenylketen studiert.

Weiter wurden bisher hauptsächlich Körper mit Doppelbindungen [2]) untersucht und bei folgenden ungesättigten Gruppen die oben beschriebenen Additionen beobachtet:

$$C{=}C;\quad C{=}O;\quad C{=}N;\quad C{=}S;\quad N{=}O\,^{3});\quad N{=}N.$$

---

[1]) Vgl. Vortrag des Verfassers auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Karlsruhe 1911. Chemikerzeitung 1911; S. 1097.

[2]) Von den Körpern mit dreifacher Bindung wurden einige Acetylenderivate geprüft; das Acetylen selbst reagiert nicht mit Diphenylketen. Beim Phenylacetylen wurde dagegen ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung 1 Mol. Phenylacetylen + 2 Mol. Diphenylketen beobachtet (nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever). Auf Körper mit einer C≡N-Gruppe wie Nitrile und Dicyan wurden Ketene nicht zur Einwirkung gebracht.

[3]) Auch die Nitrogruppe scheint mit Keten zu reagieren; Trinitrobenzol wirkt bei 180° sehr lebhaft auf Diphenylketen-Chinolin ein unter starker Kohlensäureentwicklung. Kristallisierte Reaktionsprodukte wurden noch nicht erhalten.

Bei der großen Anzahl der hier in gleicher Richtung verlaufenden Reaktionen ist es von Interesse, einerseits die Additionsfähigkeit der verschiedenen Doppelbindungen gegenüber einem Keten, z. B. dem Diphenylketen, zu vergleichen, anderseits auch den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen zu prüfen. Ueber diese Untersuchungen soll später in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Auf Grund dieser Reaktionen sind hauptsächlich heterocyclische Vierringe, die bisher kaum bekannt waren, in größerer Anzahl leicht zugänglich geworden. Bei der Untersuchung dieser *Vierringe* zeigte sich, daß sie sich alle *mehr oder weniger leicht in zwei ungesättigte Verbindungen spalten lassen* [1]).

$$\begin{array}{c} R_2C\text{—}CO \\ |\quad\; | \\ R_1\text{—}R_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \nearrow \quad R_2C{=}CO + R_1{=}R_2 \\[1em] \searrow \quad \begin{array}{c} R_2C \quad CO \\ \| + \| \\ R_1 \quad R_2 \end{array} \end{array}$$

Um einen Ueberblick zu geben, seien die durch Anlagerung von Diphenylketen an die verschiedenen Doppelbindungen erhaltenen Vierringsysteme in einer Tabelle dargestellt, wobei auch die bisher beobachteten Spaltungen der Ringsysteme angegeben sind.

(Tabelle siehe S. 58.)

Dieser Zerfall der Vierringe ist schon früher an einzelnen Beispielen beobachtet worden, ohne daß man auf den Umfang der Reaktion aufmerksam wurde [2]).

---

1) Staudinger, Ber. 44; 521 [1911].

2) So beobachtete Einhorn die Zersetzung der β-Lactone, Ber. 16; 2211. Auch von Spaltungen des Cyclobutanrings sind eine Reihe Beispiele bekannt; so der Uebergang der Truxillsäure in die Zimtsäure (Riiber, Ber. 35; 2908)

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH\text{—}CHCOOH \\ \qquad\;\; |\qquad | \\ C_6H_5CH\text{—}CHCOOH \end{array} \longrightarrow 2\,C_6H_5CH:CHCOOH$$

ferner der Zerfall des Tetraphenylcyclobutans (vgl. H. Hildebrandt, Dissertation, Straßburg 1909).

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{—}CH_2 \\ \qquad\quad |\qquad | \\ \qquad CH_2\text{—}C(C_6H_5)_2 \end{array} \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2C{=}CH_2$$

Endlich gehört die Zersetzung der Cyclobutandicarbonester beim Erhitzen hierher (vgl. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1887; 233):

$$\begin{array}{l} COOHCH\text{—}CH_2 \\ \qquad\; |\qquad | \\ \qquad CH_2\text{—}CHCOOH \end{array} \longrightarrow 2\,CH_2{=}CH_2 + CO_2$$

Vgl. ferner M. Guthzeit, Ber. 34; 675 [1901]. M. Guthzeit u. A. Weiß und

Doppelbindung	Vierring	Spaltungsrichtung an	Anlagerung des Ketens an die Doppelbindung erfolgt	Beständigkeit des Ringes
$R_2C{=}CR_2$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ R_2C-CR_2	$R_2C{=}CO$ + $R_2C{=}CR_2$	sehr schwer	ziemlich beständig
$R_2C{=}O$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ R_2C-O	1. R_2C CO $\Vert + \Vert$ R_2C O 2. $R_2C{=}CO$ [1]) + $R_2C{=}O$	schwer	sehr unbeständig
$R_2C{=}NR$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ R_2C-NR	1. R_2C CO $\Vert + \Vert$ R_2C NR 2. $R_2C{=}CO$ + $R_2C{=}NR$	sehr leicht	sehr beständig
	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ $RN-CR_2$	$R_2C{=}CO$ + $RN{=}CR_2$	sehr leicht	sehr unbeständig
$R_2C{=}S$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ R_2C-S	R_2C CO $\Vert + \Vert$ R_2C S	ziemlich leicht	sehr unbeständig
	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ $S-CR_2$	$R_2C{=}CO$ + $S{=}CR_2$	ziemlich leicht	ziemlich beständig
$RN{=}O$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ $RN-O$	R_2C CO $\Vert + \Vert$ RN O	sehr leicht	sehr unbeständig
	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ $O-NR$	R_2C CO $\Vert + \Vert$ O NR	ziemlich leicht	ziemlich beständig
$RN{=}NR$	R_2C-CO $\vert \quad \vert$ $RN-NR$	1. R_2C CO $\Vert + \Vert$ RN NR 2. $R_2C{=}CO$ + $RN{=}NR$	ziemlich schwer	ziemlich beständig

Verständlich wird der leichte Verfall der Vierringe durch Baeyers Spannungstheorie, wonach ja in den Vierringen im Gegensatz zu den

W. Schäfer, Journ. f. prakt. Chem. (2) 80; 993 [1909]. Krämer u. Spilker, Ber. 29; 552 [1896].

[1]) Nicht direkt beobachtet, sondern nur bei der Zersetzung des Lactons aus Chinon. Vgl. S. 66.

Fünf- und Sechsringen [1]) eine starke Spannung herrschen soll. Allerdings sei gleich bemerkt, daß die Zersetzlichkeit eines Rings nicht nur von der Gliederzahl abhängt, sondern auch ganz wesentlich durch seine Zusammensetzung bedingt ist. So sind z. B. einige β-Lactame so beständig, daß sie darin den γ- und δ-Lactamen nicht nachstehen.

Weiter besteht, wie die Zusammenstellung zeigt, zwischen Bildungsgeschwindigkeit eines Vierrings und seiner Zerfallsgeschwindigkeit kein Zusammenhang. Die β-Lactame bilden sich sehr leicht und sind sehr beständig; die Anlagerung an die Nitrosogruppe geht ebenfalls leicht von statten, doch sind die entstandenen Ringe sehr zersetzlich. Umgekehrt bildet sich der β-Lactonring verhältnismäßig schwer, zerfällt aber sehr leicht. Ein abschließendes Urteil über diese Zusammenhänge wird jedoch erst nach weiteren umfangreichen Untersuchungen zu gewinnen sein.

1. Anlagerung an die C : C-Doppelbindung.

Die Anlagerung von Ketenen an die Aethylenderivate ist noch wenig untersucht, obwohl sie gerade wegen der eventuellen Bildung von Cyclobutanderivaten besonderes Interesse beansprucht. Allgemein ist die Kohlenstoffdoppelbindung wenig additionsfähig; so reagieren z. B. Benzalmalonester, Fumarester, Zimtester, Styrol und Diphenyläthylen nicht mit Diphenylketen bei gewöhnlicher Temperatur. Nur das wegen seiner konjugierten Doppelbindung besonders ungesättigte Cyclopentadien lagert sich an Diphenylketen leicht an. Das Anlagerungsprodukt, ein weißer krystallisierter Körper vom Smp. 89 °—90 °, spaltet sich wieder bei höherer Temperatur in die Ausgangskörper und verhält sich danach ganz analog dem Dicyclopentadien [2]).

CH_2 … CO … $C(C_6H_5)_2$ ⇄ CH_2 + CO = $C(C_6H_5)_2$

CH_2 CH_2 ⇄ CH_2 + CH_2

[1]) Ueber die Spaltung von Sechsringen vgl. S. 29.

[2]) Staudinger, Ber. 44; 524 [1911]. Ueber die Polymerisation des Cyclopentadiens vgl. Krämer u. Spilker, Ber. 29; 552 [1896]. Wieland, Ber. 39; 1492 [1906]. Eventuell liegen in den von Thiele u. Albrecht, Ann. 348; 31 [1906] dargestellten Anlagerungsprodukten von Cyclopentadien an Chinon auch Cyclobutanderivate

Auch von Dimethylfulven und Phenylmethylfulven wurde ein Anlagerungsprodukt erhalten, das die Zusammensetzung: 1 Diphenylketen + 1 Fulven hat[1]).

Aus dem Diphenyläthylen endlich entsteht bei höherer Temperatur ein Reaktionsprodukt, und zwar mit 2 Mol. Diphenylketen; es liegt also ein Hexahydrobenzolderivat vor, eventuell von folgender Konstitution[1]):

$$\begin{array}{ccc} & (C_6H_5)_2C{-}CH_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CO & & C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & (C_6H_5)_2C{-}CO & \end{array}$$

2. Anlagerung an die C : O-Doppelbindung.

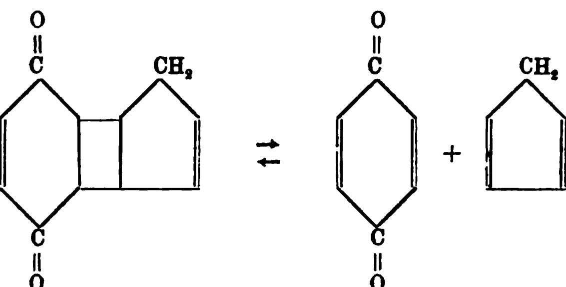
Zahlreichere Untersuchungen sind über die Einwirkung von Ketenen auf Carbonylverbindungen ausgeführt worden. Hier lagert sich in den bisher bekannten Fällen 1 Mol. Keten an 1 Mol. der Carbonylverbindung an; in der Regel bildet sich dabei ein β-*Lacton*, wenigstens als primäres Produkt. Die charakteristische Reaktion dieser β-Lactone ist ihr Zerfall in ungesättigte Verbindungen und Kohlensäure[2]).

$$\begin{array}{c} R_2C{=}CO \\ + \\ R_2C{=}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C{-}CO \\ |\quad\ | \\ R_2C{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R_2C & & CO \\ \| & + & \| \\ R_2C & & O \end{array}$$

Bei einigen ungesättigten Ketonen kann aber die Anlagerung auch in 1,4-Stellung eintreten und es entstehen so ungesättigte δ-Lactone.

$$\begin{array}{c} R_2C{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \\ + \\ R_2C{=}CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_2C{-}CH{=}C{-}R \\ |\qquad\qquad | \\ R_2C{-}CO{-}O \end{array}$$

vor. Das Verhalten beim Erhitzen schließt sich völlig dem der beiden obigen Körper an.



Analog wäre das Produkt aus 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Chinon zu formulieren.

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever.

[2]) Einhorn, Ber. 16; 2211 [1883].

Das Carbonyl ist in der Regel bei den einfachen Aldehyden und Ketonen wenig reaktionsfähig. Die Reaktion tritt deshalb häufig nur bei höherer Temperatur ein, unter Bedingungen, unter denen sich die β-Lactone schon wieder zersetzen.

Nur aus Diphenylenketen[1]), das schon in der Kälte in einigen Fällen leicht reagiert, lassen sich einige β-Lactone gewinnen; so vom Dimethylamidobenzaldehyd und Dibenzalaceton. Diese Reaktionen sind aber wegen der schweren Zugänglichkeit des Ketens noch wenig untersucht.

$$\begin{array}{c} (C_6H_4)_2C\text{---}CO \\ |\quad\quad | \\ (CH_3)_2NC_6H_4CH\text{--}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_4)_2C \\ \| \\ (CH_3)_2NC_6H_4CH \end{array} + CO_2$$

Vom Dimethylketen konnten außer mit Chinonen keine weiteren Reaktionsprodukte mit Carbonylverbindungen hergestellt werden, da es zu wenig reaktionsfähig ist; bei höherer Temperatur, bei der man eine Reaktion hätte erreichen können, polymerisiert sich dieses Keten.

Die meisten Untersuchungen gingen auch hier vom Diphenylketen aus[2]).

Diphenylketen + Carbonylverbindungen.

Ueber den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden[3]). Im folgenden sollen nur die bei der Umsetzung von Diphenylketen mit Carbonylverbindungen erhaltenen Reaktionsprodukte behandelt werden.

In Fällen, wo die Reaktion schwer eintritt, kann man Diphenylketen ohne Lösungsmittel mit dem betreffenden Aldehyd oder Keton bei 100 bis 150° zur Reaktion bringen, und man verwendet dabei zweckmäßig nicht das empfindliche freie Keten, sondern das beständige Diphenylketen-Chinolin, das sich bei höherer Temperatur wie freies Keten verhält. Ausgenommen bei den Chinonen wurden bei den Carbonylverbindungen keine β-Lactone beobachtet, sondern nur ihre Zerfallsprodukte. Auf Grund dieser Additionsreaktion ist man aber imstande, bei Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe diese in eine $C(C_6H_5)_2$-Gruppe zu verwandeln.

$$R_2C{=}O + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow R_2C{=}C(C_6H_5)_2 + CO_2$$

So wird Benzophenon in Tetraphenyläthylen, Fluorenon in Diphenyldiphenylenäthylen und Benzaldehyd endlich in Triphenyläthylen übergeführt.

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Anthes, Karlsruhe.

[2]) Vgl. Staudinger u. N. Kon, Ann. 384; 38 [1911].

[3]) Vgl. S. 104.

$$(C_6H_5)_2C{=}O \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$$
$$(C_6H_4)_2C{=}O \rightarrow (C_6H_4)_2C{=}C(C_6H_5)_2$$
$$C_6H_5CH{=}O \rightarrow C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)_2$$

Aus den Methoxy- resp. Dimethylamido- substituierten Benzaldehyden resp. Benzophenonen entstehen die entsprechenden substituierten Aethylenderivate, und zwar sind die dimethylamidosubstituierten besonders leicht zugänglich, weil sich die zugehörigen Carbonylverbindungen als besonders reaktionsfähig erweisen, z. B.:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}O \rightarrow [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}C(C_6H_5)_2$$

Dagegen konnten von den aliphatisch substituierten Aldehyden und Ketonen keine Reaktionsprodukte erhalten werden; denn sie reagieren sehr wenig mit Diphenylketen.

Auch in den Säurederivaten setzt sich das Carbonyl nicht mit dem Diphenylketen um; eine Ausnahme machen auffallenderweise die Säurecyanide, wie Benzoylcyanid und Zimtsäurecyanid, aus denen folgende Körper erhalten wurden:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\!\!>C{=}O \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\!\!>C{=}C(C_6H_5)_2$$

$$\begin{matrix}C_6H_5CH{=}CH\\CN\end{matrix}\!\!>C{=}O \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5CH{=}CH\\CN\end{matrix}\!\!>C{=}C(C_6H_5)_2$$

Zahlreich zugänglich sind **Reaktionsprodukte von Diphenylketen und α-ungesättigten Ketonen**, weil diese Körper ein besonders ungesättigtes Carbonyl enthalten. Am leichtesten erfolgt die Reaktion bei Körpern vom Typus des Dibenzalacetons. Hier tritt die Umsetzung schon in kochender Benzol- oder Toluollösung ein. Als Reaktionsprodukte bilden sich Kohlenwasserstoffe, die im Bau in bezug auf Lage der Doppelbindungen nahe Beziehung zu den Fulvenen aufweisen und die als *offene Fulvene* bezeichnet werden können [1]).

$$\begin{matrix}C_6H_5CH{=}CH\\C_6H_5CH{=}CH\end{matrix}\!\!>C{=}O \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5CH{=}CH\\C_6H_5CH{=}CH\end{matrix}\!\!>C{=}C(C_6H_5)_2$$

γ-Benzhydryliden-α, ε-Diphenylpentadien,

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\|\\CH{=}CH\end{matrix}\!\!>C{=}C(C_6H_5)_2$$

Diphenylfulven [2])

---

[1]) Staudinger, Ber. 41; 1494 [1908].

[2]) Thiele, Ber. 33; 666 [1900]. Vgl. Thiele u. Balhorn, Ann. 348; 1 [1906].

Von den offenen Fulvenen war schon früher ein Vertreter bekannt, nämlich das von v. Fellenberg[1]) aus Phoron und Jodmethyl dargestellte Trimethyl-Heptadrien,

$$(CH_3)_2C{=}CH\,.\,\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle C}{\|}}\,.\,CH{=}C(CH_3)_2$$

Dieser aliphatisch substituierte Kohlenwasserstoff ist noch farblos; die oben angeführten aromatisch substituierten offenen Fulvene, die gut krystallisierte Körper darstellen, sind dagegen gelb. Die Farbe ist viel schwächer als die der eigentlichen Ringfulvene. Hier wird wie in anderen Fällen die Farbe durch den Ringschluß vertieft, was darauf zurückzuführen ist, daß die ungesättigte Natur der Chromophoren verstärkt wird[2]); so sind in der Tat die offenen Fulvene sehr viel weniger reaktionsfähig als die Ringfulvene; sie sind weniger autoxydabel[3]) und lassen sich durch Aluminiumamalgam nicht reduzieren[4]).

Aehnlich wie das Dibenzalaceton verhält sich auch das aus dem Phtalaldehyd gewonnene Benzo-cycloheptadienon[5]), aus dem ein ebenfalls farbiger Kohlenwasserstoff[6]) gewonnen wird.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}O \quad\rightarrow\quad C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}C(C_6H_5)_2$$

Benzhydryliden-benzocycloheptadien

Aus dem Pyron, das allerdings sehr viel schwerer als das Dibenzalaceton reagiert, wurde als Umsetzungsprodukt ein Derivat des Pyrans[7]) erhalten, das interessanter Weise im Gegensatz zum Pyron nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt[8]).

$$O{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}O \quad\rightarrow\quad O{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}C(C_6H_5)_2$$

3-Benzhydryliden-pyran

[1]) Th. v. Fellenberg, Ber. 37; 3580 [1904].

[2]) Vgl. die Bemerkungen auf S. 98.

[3]) Ueber die Autoxydation der Fulvene vgl. Engler u. Frankenstein, Ber. 34; 2938 [1901].

[4]) J. Thiele, Ann. 347; 249 [1906].

[5]) Thiele u. Weitz, Ann. 377; 7 [1910].

[6]) Staudinger u. N. Kon, Ann. 384; 127, 129 [1911].

[7]) Nach der Formulierung der Dimethylpyronsalze von Collie u. Tickle (Proc. Chem. Soc. 75; 710) hätte man bei diesem Pyronderivat basische Eigenschaften am O-Atom erwarten können. Vgl. aber über die Konstitution der Pyronsalze v. Baeyer, Ber. 43; 2337 [1910].

[8]) St., Ber. 42; 4249 [1909].

Auch eine Reihe einfach ungesättigter Aldehyde und Ketone setzen sich mit Keten beim Erhitzen leicht um, so Zimtaldehyd, Benzalacetophenon, Cinnamylidenacetophenon [1]. Als Reaktionsprodukte entstehen Butadien-, resp. Hexatrienderivate, z. B.:

$$C_6H_5CH{=}CHCH{=}O \rightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C(C_6H_5)_2$$

α-α-δ-Triphenylbutadien

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{=}CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH{=}CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C(C_6H_5)_2$$

α-α-β-δ-Tetraphenylbutadien

Endlich wurden noch von einigen α-Diketonen und α-Ketonsäureestern Reaktionsprodukte mit Diphenylketen erhalten, und zwar reagiert bei diesen Verbindungen immer nur eine Carbonylgruppe.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C(C_6H_5)_2$$

$$C_6H_5CO\,.\,COOC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \rightarrow \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C(C_6H_5)_2$$

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen setzen sich β-Diketone und β-Ketonsäureester, wie z. B. Acetessigester, trotz ihrer sonst so großen Reaktionsfähigkeit auffallenderweise nicht mit Diphenylketen um.

Bildung von δ-Lactonen [2].

Die α-ungesättigten Ketone, die besonders leicht mit Diphenylketen in Reaktion treten, reagieren nicht quantitativ unter Bildung von β-Lactonen, resp. deren Zersetzungsprodukten, sondern es entstehen als Nebenprodukte, durch Anlagerung in 1,4-Stellung, δ-Lactone. Wenn man auch aus dem Reaktionsverlauf schließen kann, daß sich bei fast allen ungesättigten Ketonen derartige Produkte mehr oder weniger leicht bilden, so wurden sie bisher doch nur bei Einwirkung von Diphenylketen auf Derivate des Benzalacetophenons isoliert; ein δ-Lacton läßt sich leicht aus dem Methoxybenzalacetophenon (I), hauptsächlich aus dem Dimethylamido-benzalacetophenon (II) gewinnen.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} pCH_3OC_6H_4CH{-}C{=}CC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C{-}CO{-}O \end{matrix} \qquad \text{resp. II}\quad \begin{matrix} p(CH_3)_2NC_6H_4CH{-}C{=}CC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C{-}CO{-}O \end{matrix}$$

[1] Staudinger, Ber. 42; 4249 (1909).

[2] Bearbeitet von Herrn Dipl.-Ing. C. Endle, Karlsruhe.

Dies hängt damit zusammen, daß sich in den letzteren Fällen die β-Lactone resp. deren Zerfallsprodukte, die Butadienderivate, weniger reichlich bilden als beim Benzalacetophenon, wie durch die auf S. 120 geschilderten Messungen nachgewiesen werden konnte.

Keton	Umfang der β-Lactonbildung [1]) bei 130° in Proz.	Daraus berechneter Umfang der δ-Lactonbildung
$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$	ca. 37%	ca. 63%
$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5$	ca. 32 „	ca. 68 „
$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5$	ca. 22 „	ca. 78 „

Durch Verseifen werden die δ-Lactone in die ungesättigten Ketone und Diphenylessigsäure gespalten.

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4CH{-}CH{=}CC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad | \\ (C_6H_5)_2C{-}{-}CO{-}{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4CH{-}CH{=}C(OH)C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}COOH \end{array} \rightarrow$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4CH{-}CH_2COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad + \\ (C_6H_5)_2CHCOOH \end{array}$$

Eine Säure, die dem angenommenen Zwischenprodukt II bei der Spaltung entspricht, wurde bei dem Methoxybenzalacetophenonprodukt isoliert.

Eine auffallende Zersetzung erleiden die δ-Lactone beim Erhitzen. Sie gehen unter Kohlensäureentwicklung in Butadienderivate über: Das δ-Lacton aus dem Benzalacetophenon allerdings schwer, erst bei längerem Erhitzen auf 230°, das Lacton aus dem Dimethylamidobenzalacetophenon dagegen sehr leicht und glatt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, bei ca. 200°. Danach verhalten sich diese Körper, besonders der letzte, wie β-Lactone. Die Reaktion läßt sich aber durch folgende Annahme mit der δ-Lactonformulierung vereinbaren: primär findet ein Zerfall des Sechsrings in die Ausgangskörper [2]) statt, in das ungesättigte Keton und Keten, diese reagieren dann weiter unter Bildung des Butadienderivates miteinander. Der leichte Zerfall des δ-Lactons erinnert an die Spaltung des Dipentens, bei der ein Sechsring in ähnlicher Weise sich zersetzt [3]).

[1]) Berechnet aus der Menge der bei der Zersetzung des β-Lactons abgespaltenen Kohlensäure. Vgl. Ann. 384; 122 [1911].

[2]) Durch Erhitzen bei Gegenwart von Anilin erhält man Diphenylacetanilid, wodurch die Spaltung in Keten sicher nachgewiesen ist.

[3]) Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 44; 2212 [1911]. Vgl. Harries u. Gottlob, Ann. 383; S. 228 [1911].

```
          C6H5                          C6H5
          |                             |
       CH=C                          CH—C
      /    \                        //    \\
  C6H5CH    O         →        C6H5CH      O
      \    /                             +
       C——CO                           C=CO
       ||                              ||
     (C6H5)2                         (C6H5)2

        CH3                           CH3
        |                             |
     CH=CH                         CH—CH
    /     \                       //    \\
  CH2     CH2                   CH2     CH2
    \     /           →               +
     CH—CH2                      CH=CH2
     |                           |
     C                           C
    // \                        // \
  CH2  CH3                    CH2  CH3
```

Diphenylketen und Chinone.

Eingehend untersucht wurde endlich die Einwirkung von Diphenylketen auf Chinone [1]). Diese verhalten sich nämlich dabei wie ungesättigte Ketone, und zwar sind sie besonders reaktionsfähig.

Läßt man auf 1 Mol. eines Chinons 1 Mol. Diphenylketen einwirken, so tritt schon in der Kälte Anlagerung an die Carbonylgruppe ein und es entstehen β-Lactone. Nicht alle Chinone reagieren allerdings in gleicher Weise; sehr leicht entstehen die Lactone aus dem Chinon, dem Toluchinon, dem Monochlorchinon und dem m-Dichlorchinon, und zwar haben die Verbindungen folgende Zusammensetzung:

```
(C6H5)2C——CO     (C6H5)2C——CO     (C6H5)2C——CO     (C6H5)2C——CO
       |   |            |   |            |   |            |   |
       ————O            ————O            ————O            ————O
     /    \           /    \           /    \           /    \
    ||    ||         ||    ||CH3      ||    ||Cl     Cl||    ||Cl
     \    /           \    /           \    /           \    /
      ||               ||               ||               ||
      O                O                O                O
```

Hiernach ist also immer die Carbonylgruppe, die zwei CH-Gruppen benachbart ist, in Reaktion getreten; ist eine solche nicht mehr vorhanden,

[1]) Staudinger, Ber. 41; 1355 [1908]. St. u. St. Bereza, Ann. 380; 244 [1911.]

wie beim Xylochinon und α-Naphtochinon, dem p-Dichlorchinon und Trichlorchinon, so tritt die Anlagerung langsam ein, und zwar bei den letzten zwei Chinonen viel schwerer als bei den ersteren. Auch hier bilden sich in allen Fällen analog gebaute β-Lactone. An tetrasubstituierte Chinone dagegen, an Chloranil und Anthrachinon, lagert sich Diphenylketen in der Kälte nicht an.

Dilactone aus Chinonen und Diphenylketen lassen sich nicht gewinnen, denn bei Einwirkung von 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Chinon bleibt bei den Chinonen, wie z. B. beim Monochlorchinon und m-Dichlorchinon, bei denen nur eine Carbonylgruppe reaktionsfähig ist, die Reaktion bei der Monolactonbildung stehen; das zweite Ketenmolekül tritt nicht in Reaktion. Sind aber beide Carbonyle reaktionsfähig, wie beim Toluchinon und Chinon, so bilden sich zwar primär Dilactone; diese sind aber sehr unbeständig und zerfallen sofort in die entsprechenden Chinodimethane:

$$
\begin{array}{c}
(C_6H_5)_2C\text{—}CO \\
\quad | \qquad | \\
\quad\ \text{—}O \\
C_6H_4 \\
\quad\ \text{—}O \\
\quad | \qquad | \\
(C_6H_5)_2C\text{—}CO
\end{array}
\quad = \quad
\begin{array}{c}
C(C_6H_5)_2 \\
\| \\
C_6H_4 \\
\| \\
C(C_6H_5)_2
\end{array}
\quad + 2CO_2
$$

Die beschriebenen β-Lactone sind *Chinolderivate* und sind wie diese farblose Körper. Die Chinolreaktionen wurden eingehender nur bei dem β-Lacton des Chinons untersucht, dem β-Lacton des Diphenyl-carboxymethylchinols. Die freie Säure ist durch Verseifen des β-Lactons nicht zu erhalten.

Eine der charakteristischen Reaktionen der Chinole ist ihre Umlagerung in Benzolderivate, und zwar kann diese sowohl unter Alkyl- wie unter Hydroxylwanderung verlaufen [1]).

Auch bei dem β-Lacton beobachtet man eine solche Umlagerung; sie erfolgt beim Belichten und auffallenderweise auch bei völligem Ausschluß von Wasser [2]); es entsteht unter Alkylwanderung das γ-Lacton der 2,5-Dioxytriphenylessigsäure.

---

[1]) E. Bamberger, Ber. 33; 3618 [1900], 40; 1898]1907].

[2]) Die von Bamberger (Ber. 40; 1898 [1907] bei der Umlagerung angenommenen Zwischenprodukte können hier also nicht auftreten.

O—CO O—CO

$C(C_6H_5)_2$ → $C(C_6H_5)_2$

O OH

Beim Erhitzen verhalten sich die Chinolderivate völlig wie β-Lactone; sie zerfallen unter Kohlensäureabspaltung, und zwar bilden sich, je nach den Bedingungen, Chinomethane oder Chinodimethane. Die Chinomethanbildung ist die normale Zersetzung:

I) $(C_6H_5)_2C$—CO, —O, O → $(C_6H_5)_2C$, O + CO=O

Sie tritt aber bei den meisten Lactonen nur dann ein, wenn sie bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur vorsichtig erhitzt werden.

Erhitzt man dagegen die Lactone bis zum Schmelzen oder in höher siedenden Lösungsmitteln, so bilden sich Chinodimethane. Man muß hier annehmen, daß bei höherer Temperatur der Vierring sich nicht nur in Chinomethan und Kohlensäure, sondern auch in zwei andere ungesättigte Verbindungen, in Diphenylketen und Chinone spalten kann, und daß dieses Keten sich an noch unverändertes Lacton unter Bildung eines Dilactons anlagert, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit unter Kohlensäureabgabe viel größer ist als die des Monolactons.

II) 2 $(C_6H_5)_2C$—CO, —O, O → O, O + $(C_6H_5)_2C$—CO, —O, —O, $(C_6H_5)_2C$—CO → $C(C_6H_5)_2$, $C(C_6H_5)_2$

Uebereinstimmend mit dieser Annahme entstehen Chinodimethane auch nur aus solchen Chinonen, die zwei reaktionsfähige Carbonyle haben, wie Chinon, Toluchinon, Xylochinon, Naphtochinon. Dagegen geben m-Dichlorchinon und m-Dibromchinon, deren zweites Carbonyl nur wenig reaktionsfähig ist, nur Chinomethane. Andererseits konnten von Xylochinon und Naphtochinon keine Chinomethane, sondern nur Chinodimethane erhalten werden, ein Zeichen, daß bei beiden Lactonen die Spaltung nach Gleichung II besonders leicht verläuft.

Auf diese Weise wurde eine Reihe *Chinomethane und Chinodimethane* hergestellt. Von den ersteren waren einige schon bekannt, z. B. das Diphenylchinomethan I [1]), das Diphenyltoluchinomethan II [2]) und das Diphenyl-dibromchinomethan III [3]). Aus der Konstitution dieser Chinomethane geht hervor, welches Carbonyl sich mit dem Diphenylketen verbunden hat.

I: $C(C_6H_5)_2$ = Ring = O

II: $C(C_6H_5)_2$ = Ring (CH_3) = O

III: $C(C_6H_5)_2$ = Ring (Br, Br) = O

Die wegen ihrer Farbe interessanten chinoiden Kohlenwasserstoffe, die Chinodimethane, sind von Thiele und Balhorn [4]) entdeckt worden, und später wurden von Tschitschibabin einige weitere Vertreter dargestellt [5]). Sie sind nun leicht erhältlich geworden und können außer durch Zersetzung der β-Lactone auch direkt durch Einwirkung von 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Chinon bei höherer Temperatur erhalten werden. So ist z. B. der einfache chinoide Kohlenwasserstoff, das Tetraphenylchinodimethan, leicht zugänglich und es können überhaupt von allen Chinonen, die reaktionsfähige Carbonylgruppen haben, chinoide Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, z. B.:

[1]) Bistrzycki u. Herbst, Ber. **36**; 2386 [1903]. v. Baeyer u. Villiger, Ber. **36**; 2792 [1903].

[2]) Bistrzycki u. Herbst, Ber. **36**; 3566 [1903]. Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. **36**; 3558 [1903].

[3]) Auwers u. Schroeter, Ber. **36**; 3236 [1903].

[4]) Thiele u. Balhorn, Ber. **37**; 1463 [1904].

[5]) Tschitschibabin, Ber. **41**; 2770 [1908].

$C(C_6H_5)_2$ $C(C_6H_5)_2$

CH_3

CH_3

$C(C_6H_5)_2$ $C(C_6H_5)_2$

Selbst Anthrachinon läßt sich bei hoher Temperatur mit Diphenylketen zur Reaktion bringen [1]).

Endlich kann man auch bei Chinomethanen durch Einwirkung von Keten bei höherer Temperatur das Carbonyl durch die $C(C_6H_5)_2$-Gruppe ersetzen. So wurde z. B. das m-Dichlorchinomethan in m-Dichlorchinodimethan übergeführt.

$C(C_6H_5)_2$ $C(C_6H_5)_2$

Cl Cl → Cl Cl

O $C(C_6H_5)_2$

3. Anlagerung von Ketenen an die C : N-Doppelbindung.

Während Carbonylgruppen bei der Umsetzung mit Ketenen immer unter Bildung von β-Lactonen oder deren Zersetzungsprodukten reagieren, können Verbindungen mit einer C : N-Doppelbindung Ketene in mannigfacher Weise anlagern. Einmal verbinden sich 2 Mol. Keten mit 1 Mol. der C : N-Verbindung und es entstehen Sechsringe, Derivate des Diketopiperidins. Hierher gehören die Keten-Basen, die aus Ketenen mit cyclischen Tertiärbasen erhalten werden; ferner sind auch aus einigen Schiffschen Basen Produkte von ähnlicher Konstitution gewonnen worden.

Weiter addieren eine Reihe Schiffscher Basen Ketene im Verhältnis von 1 Mol. zu 1 Mol.; dies ist der gewöhnliche Fall, und dabei bilden sich β-Lactame, gerade so wie aus Carbonylverbindungen β-Lactone entstehen. Dann ist noch ein Fall bekannt, wo 1 Mol. Keten mit 1 Mol. der Schiffschen Base zu einem anderen Vierringsystem, nämlich einem Trimethyleniminderivat zusammentritt.

[1]) Staudinger, Ber. 41; 1363 [1908]. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist aber farblos und es ist daher zweifelhaft, ob in ihm das Tetraphenyl-anthrachinodimethan vorliegt.

Bildung von β-Lactamen[1]).

Während sich die Carbonylverbindungen mit den Ketenen schwer umsetzen — die einfachen Aldehyde und Ketone, wie Benzaldehyd und Benzophenon, sind erst bei höherer Temperatur mit Diphenylketen in Reaktion zu bringen — reagieren die entsprechenden Schiffschen Basen sehr viel leichter; Benzilidenanilin und Benzophenonanilin verbinden sich mit Diphenylketen in ca. 1/2 norm. Petrolätherlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden vollständig, dabei bilden sich β-Lactame, die man als gut kristallisierende Körper bequem isolieren kann.

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{=}CO\\ +\\ C_6H_5CH{=}NC_6H_5\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}{-}CO\\ \quad\;\;\, | \qquad\;\; |\\ C_6H_5CH{-}NC_6H_5\end{array}$$

Durch diese Reaktion sind Vertreter dieser bisher fast unbekannten Körperklasse leicht und in größerer Anzahl zugänglich geworden.

Infolge der großen Additionsfähigkeit des Benzilidenanilins konnten von ihm mit allen Ketoketenen β-Lactame gewonnen werden. Auch das sonst träger reagierende Dimethylketen lagert sich an Schiffsche Basen leicht an.

Genauer untersucht wurden die Reaktionsprodukte des Dimethyl- wie des Diphenylketens; jedoch nur deshalb, weil diese Ketene viel leichter als die anderen zugänglich sind.

Die Zahl der β-Lactame, die man nach dieser Methode gewinnen kann, ist durch folgende Umstände beschränkt: Einmal reagieren eine ganze Reihe Verbindungen, die eine C:N-Gruppe besitzen, nicht mit Ketenen. Die Additionsfähigkeit der C : N-Bindung wird nämlich in hohem Maße von den Substituenten beeinflußt, worauf noch später eingegangen werden soll. So konnte aus Oximäthern, Phenylhydrazonen, Benzanilidimidchlorid und Phenylisocyanat[2]) kein Anlagerungsprodukt erhalten werden.

Weiter ist aber die Zahl der zugänglichen Schiffschen Basen im Vergleich zu der der Carbonylverbindungen eine geringe; denn von aliphatischen Aldehyden sind die zugehörigen Schiffschen Basen in reinem Zustand nicht bekannt, und es können auch die entsprechenden Derivate

---

[1]) Ann. 356; 95 [1907]. Ferner P. Kober, Ueber die Anlagerung von Dimethylketen an die C=N-Doppelbindung. Dissert. Straßburg 1909.

[2]) Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit reinem Diphenylketen auf ca. 200° wurde kürzlich von Herrn Ziwjan ein Additionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}{-}CO\\ \quad\;\;\, | \qquad\;\; |\\ \quad\;\, CO{-}NC_6H_5\end{array}$$

des Fluorenons und Dibenzalacetons, die wegen eines Vergleichs mit diesen Körpern besonderes Interesse beansprucht hätten, nicht gewonnen werden.

Die Untersuchungen mußten sich also im wesentlichen auf die Schiffschen Basen des Benzaldehyds, Zimmtaldehyds, Acetophenons und Benzophenons beschränken.

Die daraus erhaltenen β-Lactame sind zum größten Teil feste, gut krystallisierte Verbindungen, die auffallend beständig sind. Zum Unterschied von den β-Lactonen erleiden sie nur schwer bei höherer Temperatur eine Vierringspaltung [1]), und dabei können sie einmal in Phenylisocyanat und Aethylenverbindungen zerfallen, eine Reaktion, die der Zersetzung der β-Lactone an die Seite zu stellen ist, dann können aber auch weiter die Ausgangskörper zurückgebildet werden.

Die meisten β-Lactame zerfallen gleichzeitig nach beiden Richtungen; so das Lactam aus Dimethyl- resp. Diphenylketen und Benzilidenanilin, resp. Benzophenonanilin [2]):

z. B.
$$\begin{array}{c}(CH_3)_2C{=}CO\\+\\(C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5\end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c}(CH_3)_2C{-}CO\\|\quad\;\;|\\(C_6H_5)_2C{-}NC_6H_5\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2C\\\|\\(C_6H_5)_2C\end{array} + \begin{array}{c}CO\\\|\\NC_6H_5\end{array}$$

Das β-Lactam aus Diphenylketen und Benzophenon-p-dimethylamidoanil zerfällt dagegen nur in der zweiten Richtung; ebenso das aus Zimmtanil und Diphenylketen. Die Spaltung unter Phenylisocyanatbildung tritt hier fast völlig zurück, so daß man keinen sicheren Schluß ziehen kann, ob im letzteren Fall ein β-Lactam vorliegt:

$$\begin{array}{c}C_6H_5CH{=}CHCH{=}NC_6H_5\\+\\(C_6H_5)_2C{=}CO\end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c}C_6H_5CH{=}CHCH{-}NC_6H_5\\|\quad\;\;|\\(C_6H_5)_2C{-}CO\end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c}C_6H_5CH{=}CHCH\\\|\\(C_6H_5)_2C\end{array} + \begin{array}{c}NC_6H_5\\\|\\CO\end{array}$$

Denn durch Anlagerung in 1 : 4-Stellung könnte sich analog wie bei den ungesättigten Ketonen hier ein δ-Lactam bilden:

$$\begin{array}{c}C_6H_5CH{-}CH{=}CH{-}NC_6H_5\\|\qquad\qquad\quad|\\(C_6H_5)_2C{-}{-}{-}{-}{-}CO\end{array}$$

Die Neigung zur Ringspaltung ist bei den einzelnen β-Lactamen sehr verschieden. Das Lactam aus Dimethylketen und Benzilidenanilin, das sich ziemlich langsam bildet, ist sehr haltbar und kann in kleineren Mengen unzersetzt destilliert werden.

[1]) Bearbeitet von Herrn Dr. H. Göller, vgl. Ber. 44; 522 [1911].

[2]) Bei den Benzilidenanilin-Anlagerungsprodukten ist die Spaltung des Ringes in die Ausgangskörper sehr gering.



Die Spaltung wird hier nur dadurch glatt erreicht, daß verdünnte Dämpfe des Körpers bei einem Vakuum von ungefähr 20 mm hoch erhitzt werden, am besten leitet man sie über eine glühende Silberspirale[1]). Das β-Lactam aus Diphenylketen und Benzophenon-p-dimethylamidoanil, das sehr leicht entsteht, zersetzt sich dagegen schon bei einer wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur vollständig.

In dieser Gruppe besteht also die Beziehung, daß der Vierring, der sich langsam bildet, beständiger ist, als der schnell entstehende, und es scheint weiter mit der Unbeständigkeit auch die Tendenz zur Spaltung in die Ausgangsmaterialien zuzunehmen. (Vergl. Tabelle S. 75).

Die Beständigkeit des β-Lactamringes äußert sich auch noch in anderer Beziehung. Die β-Lactame werden nur schwer verseift und in die zugehörigen β-Amidosäuren übergeführt. Dies kann in der Regel nur durch conc. Salzsäure oder durch starke Alkalien beim Erhitzen erreicht werden. Mit Salzsäure tritt dabei gänzlicher Zerfall des Moleküls ein infolge Zersetzung der primär entstehenden Anilidosäuren:

$$\begin{array}{lcl} (CH_3)_2C—CO & & (CH_3)_2C—CO.OH & & (CH_3)_2CH.COOH \\ \;\;| \qquad\;\; | & \rightarrow & \qquad\quad | & \rightarrow & \qquad\quad + \\ C_6H_5CH—NC_6H_5 & & C_6H_5CH—NHC_6H_5 & & C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \end{array}$$

Die Säuren lassen sich aber unzersetzt bei der alkalischen Verseifung erhalten, und es wurde so eine größere Anzahl hergestellt.

Bei dem Erhitzen zeigen diese β-Anilidosäuren ein eigentümliches Verhalten. Sie verlieren nicht, wie die γ- und δ-Amidosäuren Wasser, — eine Reaktion, die man bei der Beständigkeit der betreffenden β-Lactame wohl hätte erwarten können[2]), — sie gehen auch nicht wie die gewöhnlichen Amidosäuren unter Abspaltung des Amins in ungesättigte Verbindungen über[3]), — hier ist nämlich dieser Zerfall nicht möglich, weil in α-Stellung keine Wasserstoffatome stehen, — sondern sie spalten sich sehr glatt in Schiffsche Basen und Säuren; so zerfällt z. B. die αα-Dimethyl-β-phenyl-β-anilidopropionsäure in Benzilidenanilin und Isobuttersäure (vergl. obige Formel).

Für eine solche Spaltung von β-Amidosäuren sind nur wenige Fälle bekannt. Sie findet z. B. bei der β-Anilidobenzylmalonsäure statt, die

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. C. Endle, Karlsruhe.

[2]) Die Schließung eines β-Lactamringes wurde bisher nur in einem Fall beobachtet: die β-Phenyl-β-benzylamidopivalinsäure läßt sich durch Kochen mit Acetylchlorid in ihr Lactam verwandeln:

$$\begin{array}{lcl} (CH_3)_2C—COOH & & (CH_3)_2C—CO \\ \qquad\;\; | & \rightarrow & \qquad\;\; | \quad\; | \\ C_6H_5CH—NHCH_2C_6H_5 & & C_6H_5CH—NCH_2C_6H_5 \end{array}$$

Vgl. Staudinger, H. W. Klever u. P. Kober, Ann. **374**; 13 [1910].

[3]) Z. B. wie die β-Anilidopropionsäure, Bichoff u. Mintz, Ber. **25**; 2352 [1892].

sich sofort zersetzt, wenn man sie aus ihren Salzen gewinnen will [1]), aber statt der normalen Spaltungsprodukte, der Benzalmalonsäure und Anilin I, erhält man das Benzalanilin und Malonsäure II.

$$C_6H_5CH-CH(COOH)_2 \atop |\atop NHC_6H_5 \quad \begin{matrix} \nearrow & C_6H_5CH{=}C(COOH)_2 + C_6H_5NH_2 \quad I \\ \searrow & C_6H_5CH{=}NC_6H_5 + CH_2(COOH)_2 \quad II \end{matrix}$$

Bei der Verseifung der β-Lactame und der Zersetzung der β-Amidosäuren beobachtet man, daß Substituenten die betreffende Reaktion stark beeinflussen. So erfordert das β-Lactam der α,α,β-Triphenyl-β-anilidopropionsäure langes Kochen mit conc. Alkali zur Ringspaltung, die Säure selbst ist dagegen sehr unbeständig und zerfällt schon bei 122°, — ihrem Schmelzpunkt, — vollständig. Die Verseifung des β-Lactams der α,α-Dimethyl-β-phenyl-β-nitranilidopropionsäure erfolgt schon beim Kochen mit verdünnten Alkalien sehr leicht; aber die Säure zersetzt sich erst langsam bei hoher Temperatur.

Die Beobachtungen über die Verseifungsgeschwindigkeit der β-Lactame und über den Zerfall der β-Anilidosäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt (vgl. S. 75); gleichzeitig wird damit die Bildungsgeschwindigkeit der β-Lactame, über die später noch gesprochen wird, und die Leichtigkeit ihres Zerfalls in zwei ungesättigte Verbindungen verglichen.

Hieraus ergibt sich ein merkwürdiger Zusammenhang: die Substituenten, die wie der Phenyl- oder Dimethylamidophenylrest bei den Schiffschen Basen die Additionsfähigkeit der C:N-Bindung erhöhen, vergrößern die Unbeständigkeit der β-Lactame bei höherer Temperatur, begünstigen also die Vierringspaltung in zwei ungesättigte Körper. Dagegen wirken die gleichen Substituenten bei der Spaltung des Ringes durch Verseifung hemmend und verringern ferner die Beständigkeit der offenen Kohlenstoffkette in den daraus entstehenden Anilidosäuren. Der entgegengesetzte Einfluß macht sich in jedem Falle bei der Nitrophenylgruppe geltend.

Bildung von Trimethyleniminderivaten [2]).

Gewöhnlich lagern sich die Aldoketene zum Unterschied von den Ketoketenen nicht an ungesättigte Verbindungen an. Dies gilt jedoch nicht für den Aethylketencarbonester, obwohl er im allgemeinen die Eigen-

[1]) Blank, Ber. 28: 145 [1895]. Goldstein, Ber. 28; 1450 [1895].

[2]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. Modrzejewski, Karlsruhe.

β-Lactame	Geschwindigkeit der Ringbildung aus Schiffscher Base und Keten[1]	Geschwindigkeit der Ringspaltung in zwei ungesättigte Verbindungen[2]	Geschwindigkeit der Ringspaltung zu Anilidosäuren	Menge der Säure bei der Ringspaltung in Proz.[3]	Geschwindigkeit der Spaltung der Anilidosäuren
$(C_6H_5)_2C-CO$ / $(C_6H_5)_2C-NC_6H_4N(CH_3)_2$	sehr groß	groß	—	—	—
$(C_6H_5)_2C-CO$ / $C_6H_5CH-NC_6H_5$	groß	mittel	klein	sehr gering	sehr groß
$(CH_3)_2C-CO$ / $(C_6H_5)_2C-NC_6H_5$	groß	mittel	klein	2%	groß
$(CH_3)_2C-CO$ / $(CH_3)_2NC_6H_4CH-NC_6H_5$	groß	mittel	klein	7 „	groß
$(CH_3)_2C-CO$ / $C_6H_5CH-NC_6H_5$	mäßig	klein	mittel	34 „	mittel
$(CH_3)_2C-CO$ / $C_6H_5CH-NC_6H_4NO_2$	klein	?[4]	groß	95 „	sehr klein

schaften eines Aldoketens zeigt. Er kann nämlich mit Benzylidenanilin in Reaktion treten, und zwar wurden zwei Vierringe dabei beobachtet. Bei höherer Temperatur — bei 180°[5] — erhält man ein beständiges β-Lactam (Schmp. 100—102°), das sich in Eigenschaften und Ver-

[1]) Ueber den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer Schiffschen Base vgl. S. 104.

[2]) Die Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit der Vierringe konnten nicht gemessen werden, man ist auf eine ungefähre Schätzung angewiesen; das gleiche ist beim Zerfall der β-Anilidosäuren der Fall.

[3]) Um genauere Resultate über die Ringspaltung zu Anilidosäuren zu erhalten, wurden einige β-Lactame aus Dimethylketen bei gleicher Temperatur (78°) mit einer abgemessenen Menge einer Lösung von 1/5 norm. methylalkohol. Kali aufgespalten, und nach Ablauf von 25 Stunden durch Titration der erreichte Verseifungsgrad festgestellt. Die daraus berechnete Menge der entstandenen Säuren ist in Prozenten ausgedrückt in der Tabelle eingetragen.

[4]) Durch Erhitzen konnte das β-Lactam der Dimethyl-phenyl-nitranilidopropionsäure nicht in zwei ungesättigte Teile gespalten werden. Es zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig.

[5]) Der Aethylketencarbonester polymerisiert sich zwar auch sehr leicht, das Polymere wird aber bei höherer Temperatur wieder gespalten.

halten den im vorigen Abschnitt beschriebenen Körpern anschließt, und das durch die Ueberführung in eine β-Anilidosäure (Schmp. 154—155°) charakterisiert werden konnte.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C{=}CO + C_6H_5CH{=}NC_6H_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}{-}\underset{|}{CO} \atop C_6H_5CH{-}NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}{-}COOH \atop C_6H_5CH{-}NHC_6H_5$$

Bei tiefer Temperatur (bei ca. — 10°) bildet sich ein anderes Additionsprodukt, das man als Trimethyleniminderivat auffassen kann:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C{=}CO + C_6H_5N{=}CHC_6H_5 \rightleftarrows \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}{-}\underset{|}{CO} \atop C_6H_5N{-}CHC_6H_5$$

Charakteristisch für diese Verbindung, die auch fest ist (Schmp. 66°) und gut krystallisiert, ist ihre außerordentliche Unbeständigkeit. Sie zerfällt schon bei Zimmertemperatur infolge Vierringspaltung in ihre Ausgangskörper, in Benzylidenanilin und Aethylketencarbonester, der sich polymerisiert.

Infolge dieser leichten Spaltung erhält man bei Einwirkung von Wasser, Alkohol oder Anilin, neben Benzylidenanilin die Reaktionsprodukte des Aethylketencarbonesters, die Aethylmalonestersäure, resp. den Aethylmalonsäurediäthylester oder das Aethylmalonestersäureanilid. Beim Erhitzen auf 170° lagert sich das Trimethyleniminderivat in das β-Lactam um. Diese Reaktion ist natürlich darauf zurückzuführen, daß primär Spaltung des Rings in seine Komponenten eintritt, die sich dann bei höherer Temperatur zu dem β-Lactam vereinigen.

Derivate des Trimethylenimins wurden aus Benzophenonanilin und Aethylketencarbonester nicht erhalten. Ebensowenig wurde bei den Ketoketenen die Bildung derartiger Körper beobachtet, noch trat bei anderen Aldoketenen, dem Keten und Kohlensuboxyd bei tiefer Temperatur eine Anlagerung ein. Bei höherer Temperatur kann man diese Ketene auf Benzylidenanilin nicht einwirken lassen, weil sie sich im Gegensatz zu dem Aethylketencarbonester dabei zersetzen resp. sich zu beständigen Produkten polymerisieren [1]).

Bildung von Diketopiperidinderivaten [2]).

Während die aromatischen Schiffschen Basen mit Ketenen β-Lactame liefern, macht das Benzalbenzylamin und Benzalmethylamin eine Ausnahme. Das Verhalten dieser Schiffschen Basen gegen Diphenyl- und Diphenylenketen wurde zwar noch nicht untersucht. Mit Dimethylketen entstehen die normalen β-Lactame nur als

---

[1]) Vgl. Anm. 5 auf voriger Seite.

[2]) Staudinger, H. W. Klever u. P. Kober, Ann. 374; 11 [1911].

als Nebenprodukte, in Hauptsache zwei andere Körper, die die Zusammensetzung 1 Mol. Schiffsche Base + 2 Mol. Keten besitzen, und die Sechsringe darstellen. Das Hauptprodukt der Reaktion ist folgendes Derivat des Diketopiperidins.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{=}NCH_2C_6H_5 \\ + \\ 2\,(CH_3)_2C{=}CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & C_6H_5CH{-}NCH_2C_6H_5 & \\ (CH_3)_2C & & CO \\ & CO{-}C(CH_3)_2 & \end{matrix}$$

1-Benzyl-3,3; 5,5-Tetramethyl-6-phenyl-2,4-Diketopiperidin.

Es konnte zwar weder beim Benzalbenzylamin noch beim Benzalmethylamin rein dargestellt werden, die Verbindungen ließen sich aber durch Ueberführen in gut krystallisierte Derivate charakterisieren, und dabei zeigte sich, daß diese Ringe vollständig das Verhalten der Dimethylketen-Basen, die im nächsten Abschnitt besprochen werden, zeigen; sie sollen auch kurzerhand als Keten-Basen bezeichnet werden, und zwar als Dimethylketen-Benzalbenzyl(methyl)amin [1]).

Durch Anlagerung von Wasser, können die Ringe zu gut krystallisierten Säuren aufgespalten werden; mit Alkohol, resp. Anilin, Phenylhydrazin bilden sich Ester, Anilid oder Phenylhydrazid dieser Säuren,

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{-}NCH_2C_6H_5 \\ (CH_3)_2C \quad\quad CO \\ CO{-}C(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH{-}NCH_2C_6H_5 \\ (CH_3)_2C \quad\quad CO \\ COOH\,CH(CH_3)_2 \end{matrix}$$

β-Phenyl-β-Isobutyrylbenzylamidopivalinsäure.

Die Leichtigkeit, mit der die Ringaufspaltung vor sich geht, erklärt sich dadurch, daß ein β-Diketon vorliegt. Sie gleicht der Aufspaltung der Polymerisationsprodukte der Ketene, der Diketocyclobutanderivate [2]).

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C{-}CO \\ CO{-}C(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2C{-}CO \\ COOH\,CH(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die Konstitution der Produkte läßt sich durch folgende Synthese der Phenylisobutyrylbenzylamidopivalinsäure sicher nachweisen.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{-}NHCH_2C_6H_5 \\ (CH_3)_2C \\ COOH \end{matrix} + ([CH_3]_2CHCO)_2O \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH{-}NCH_2C_6H_5 \\ (CH_3)_2C \quad\quad CO \\ COOH\,CH(CH_3)_2 \end{matrix} + (CH_3)_2CHCOOH$$

β-Phenyl-β-benzylamidopivalinsäure

[1]) Im folgenden werden nur die Umsetzungen der Derivate des Benzalbenzylamins ausgeführt; die des Benzalmethylamins verhalten sich ganz ähnlich.

[2]) Vgl. S. 20, ferner Staudinger, Ber. 44; 523 [1911].

Die charakteristische Reaktion der Phenylisobutyryl-benzylamidopivalinsäure (Schmp. 169,5°) ist ihr Zerfall in das β-Lactam der Phenylbenzylamidopivalinsäure unter Abspaltung von Isobuttersäure, eine Reaktion, die beim Erhitzen der Säure leicht und quantitativ vor sich geht[1]).

$$\begin{array}{ll} C_6H_5CH & \!\!\!-\!\!\!-NCH_2C_6H_5 \\ \quad | & \quad | \\ (CH_3)_2C & \quad CO \\ \quad | & \quad | \\ CO \vdots OH & CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ll} C_6H_5CH & \!\!\!-NCH_2C_6H_5 \\ \quad | & \quad | \\ (CH_3)_2C & \!\!\!-\!\!\!-CO \end{array} + (CH_3)_2CHCOOH$$

Das erhaltene β-Lactam (Schmp. 36°) ist identisch mit dem bei der direkten Anlagerung von Dimethylketen an Benzalbenzylamin entstehenden Nebenprodukt, und in seinen Eigenschaften schließt es sich den vorher beschriebenen β-Lactamen an. So wird es durch Verseifen mit alkoholischem Kali in die zugehörige Amidosäure aufgespalten, die sich weiter beim Erhitzen in Benzalbenzylamin und Isobuttersäure zersetzt.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5CH & \!\!\!-NCH_2C_6H_5 \\ \quad | & \quad | \\ (CH_3)_2C & \!\!\!-\!\!\!-CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH-NHCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ (CH_3)_2C-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5CH{=}NCH_2C_6H_5 \\ + \\ (CH_3)_2CHCOOH \end{array}$$

Durch diese Reihe von Reaktionen ist also die primäre Keten-Base völlig in 1 Mol. Isobuttersäure und 1 Mol. Benzalbenzylamin abgebaut.

Bei der Einwirkung von Dimethylketen auf Benzalbenzylamin und Benzalmethylamin entsteht außer den Keten-Basen noch je ein anderer Körper von der Zusammensetzung 1 Mol. Schiffsche Base + 2 Mol. Keten. Diese Produkte zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit und durch Beständigkeit gegen Alkalien und verdünnte Säuren vor den Keten-Basen aus. Ihre Konstitution wurde noch nicht definitiv aufgeklärt; sie sind aber wahrscheinlich auch Diketopiperidinderivate und zwar von folgendem Bau:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5CH & \!\!\!-NCH_2C_6H_5 \\ \quad | & \quad | \\ \quad CO & \quad CO \\ \quad | & \quad | \\ (CH_3)_2C & \!\!\!-\!\!\!-C(CH_3)_2 \end{array}$$

Da Benzalbenzylamin und Benzalmethylamin mit Dimethylketen anders reagieren als Benzylidenanilin, so lag die Vermutung nahe, daß Schiffsche Basen aus aliphatischen Aminen Keten-Basen liefern, die aus aromatischen dagegen β-Lactame. Dies trifft jedoch nicht zu, denn das Benzalbenzhydrylamin reagiert in normaler Weise nur unter Bildung eines β-Lactams; das Benzaltriphenylamin lagert sich dagegen gar nicht

[1]) Nach der obigen Formulierung wird die Isobutyrylgruppe durch intramolekulare Verseifung abgespalten. Ester und Anilid der Säure sind dementsprechend beständig; der Ester läßt sich z. B. unzersetzt destillieren.

an Dimethylketen an. Es bleibt also durch weitere Untersuchungen festzustellen, welche Schiffsche Basen Keten-Basen bilden, und welche β-Lactame.

Keten-Basen und Keteniumverbindungen.

Als Keten-Basen werden Verbindungen bezeichnet, die sich durch Vereinigung 1 Mol. einer tertiären Base mit 2 Mol. eines Ketoketens bilden. Anfänglich wurde angenommen, hauptsächlich wegen der auffallenden Eigenschaften der Derivate des Diphenylketens, daß in den Keten-Basen die beiden Ketenmoleküle am Stickstoff hafteten, daß also die Keten-Basen ein N-Atom enthielten, das mit 5 Valenzen an Kohlenstoff gebunden sei [1]).

Durch die im vorigen Abschnitt geschilderten Untersuchungen wurde aber erkannt, daß die beiden Ketenmoleküle sich an die C=N-Bindung anlagern, daß also Chinolin, resp. Pyridin sich in diesem Fall wie eine Schiffsche Base verhält [2]).

Diphenylketen-Chinolin   Dimethylketen-Pyridin

Danach sind die Keten-Basen Derivate des Dihydropyridins, resp. -chinolins, und sie enthalten weiter, mit diesem Ringsystem kondensiert, einen Diketopiperidinring. Von einer besonderen darauf bezüglichen Nomenklatur wurde abgesehen, und die Verbindungen werden einfach nach ihren Komponenten genannt.

Die obige Formulierung erklärt auch, daß nur solche Tertiärbasen, die eine C:N-Doppelbindung enthalten, wie die Verbindungen der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe, mit Keten in Reaktion treten können; Tertiärbasen, die keine C:N-Gruppe enthalten, wie Triäthylamin, Tribenzylamin, Dimethylanilin, Triphenylamin und Triacetylamin dagegen nicht. Letzteres bliebe unerklärlich, wenn die Ketenmoleküle sich nur an das Stickstoffatom anlagerten. Allerdings bildet Acridin, das auch

[1]) Staudinger, Ann. 356; 69 [1907]; vgl. dazu St. und H. W. Klever und P. Kober, Ann. 374; 1.

[2]) Vgl. die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Pyridin. Bucherer und Schenkel, Ber. 41; 1346 [1908].

keine C:N-Bindung enthält, mit Dimethylketen eine den Keten-Basen analog zusammengesetzte Verbindung. Die Bildung dieses Körpers kann aber durch Lösung der p-Bindungen erklärt werden. Derartige Uebergänge in Dihydroacridinverbindungen sind ja vielfach beobachtet worden. Das Dimethylketen-Acridin wäre also folgendermaßen zu formulieren:

CH

$(CH_3)_2C-CO$

$CO-C(CH_3)_2$.

N

Die Keten-Basen sind in zwei Klassen einzuteilen, deren Vertreter sich auffällig voneinander unterscheiden. Die eine Gruppe umfaßt die des Dimethyl- und Diäthylketens, von denen hauptsächlich die ersteren näher untersucht wurden. Auffallenderweise schließt sich auch das Phenylmethylketen-Chinolin, die einzige Keten-Base, die vom Phenylmethylketen untersucht wurde, in seinem Verhalten völlig diesen Keten-Basen an, bildet also nicht, wie erwartet, einen Uebergang zwischen den beiden Gruppen. Zur anderen Gruppe gehören die Keten-Basen des Diphenyl- und Diphenylenketens.

Dimethylketen-Basen [1]).

Die Keten-Basen dieser Gruppe werden durch ein- oder mehrtägiges Stehen von ätherischen Ketenlösungen mit den betreffenden tertiären Basen erhalten. Es sind meist feste, gut krystallisierte farblose Körper, nur zum kleineren Teil sind sie flüssig. Sie verändern sich weder beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt noch beim Lösen in indifferenten Lösungsmitteln. Erst bei hoher Temperatur — ca. 250° — zersetzt sich das eingehender untersuchte Dimethylketen-Chinolin (Schmp. 81—82°) teilweise in Chinolin und das dimolekulare Dimethylketen, das Tetramethyldiketocyclobutan; der Ring erleidet demnach folgende Spaltung:

CH — $C(CH_3)_2$ → CH

N — $C=O$ N + $2(CH_3)_2C=CO$.

$O=C$ — $C(CH_3)_2$

1) Bearbeitet von Herrn Dr. H. W. Klever, vgl. Ann. 374; 1 [1910].

Infolge ihrer Beständigkeit zeigen diese Keten-Basen im Gegensatz zu denen der anderen Gruppe keine Reaktionen der freien Ketene, sondern sie besitzen folgende neue Eigenschaften.

Beim Behandeln mit Wasser, resp. mit verdünnten Säuren oder Alkalien, nehmen sie 1 Mol. Wasser auf und gehen in Säuren über. Analog entstehen durch Addition von Alkohol, resp. Anilin, Ester und Anilide dieser Säuren.

CH, N, $C(CH_3)_2$, $O{=}C$, $C{=}O$, $C(CH_3)_2$ $+ H_2O$ → $CH{-}C(CH_3)_2COOH$, N, $C{=}O$, $CH(CH_3)_2$

Diese Keten-Basen verhalten sich danach völlig wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen Anlagerungsprodukte von Dimethylketen an Benzalbenzylamin, woraus auch der Schluß gezogen wurde, daß diese Körper analog konstituiert sein müssen. Die Säuren aus den Dimethylketen-Basen sind beständige, gut krystallisierende farblose Körper (z. B. Schmp. der Säure des Chinolinderivates 152—153°). Erst bei höherem Erhitzen werden sie zersetzt; die Säure des Dimethylketen-Chinolins z. B. in Chinolin und Isobuttersäureanhydrid. β-Lactame, wie sie bei der ana-

$CH.C(CH_3)_2CO\,OH$, N, CO, $CH(CH_3)_2$ → CH, N, $C(CH_3)_2$, CO $+ (CH_3)_2CHCOOH$ →

CH, N

$+ (CH_3)_2C{=}CO$
$+ (CH_3)_2CHCOOH$ → $\begin{matrix}(CH_3)_2CH{-}CO\\(CH_3)_2CH{-}CO\end{matrix}\Big>O.$

logen Zersetzung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Keten-Basen beobachtet wurden [1]), erhält man hierbei nicht, aber es ist anzunehmen, daß ein solches Lactam als Zwischenprodukt entsteht, und sich nur infolge von Vierringspaltung bei der hohen Temperatur sofort zersetzt.

Eine weitere Zersetzung erleiden die Säuren der Dimethylketen-Basen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren oder Alkalien. Sie nehmen dadurch ein zweites Mol. Wasser auf und zerfallen in 2 Mol. Isobuttersäure und 1 Mol. der tertiären Base. Die Reaktion ist folgendermaßen zu erklären: Durch Abspaltung der Isobutyrylgruppe entsteht primär eine β-Amidosäure, die allerdings nie isoliert werden konnte [2]), denn sie zerfällt, wie alle β-Amidosäuren dieser Gruppe [3]), unter Abspaltung von Isobuttersäure in die entsprechende Schiffsche Base, also hier in Chinolin.

I

$CH—C(CH_3)_2COOH$

N

CO

$CH(CH_3)_2$

$+ H_2O$ →

II

$CH—C(CH_3)_2COOH$

N

H

$+ (CH_3)_2CHCOOH$

III

CH

N

$+ 2(CH_3)_2CHCOOH$

Die Beständigkeit der Dimethylketen-Basen und ihrer Säuren ist verschieden, je nach der Natur der tertiären Base; und zwar ist das Dimethylketen-Pyridin, wie auch seine Säure, sehr zersetzlich, die entsprechenden Verbindungen der Chinolinreihe (Chinolin, Isochinolin, β-Naphtochinolin) sind weniger reaktionsfähig; das Dimethylketen-

[1]) Vgl. S. 78.

[2]) Die Säure des Dimethylketen-Benzalbenzylamins wird mit Salzsäure ganz ebenso gespalten; nur ist hier das Zwischenprodukt, das der Formel II entspricht, beständiger und kann isoliert werden. Vgl. Staudinger, H. W. Klever u. P. Kober, Ann. 374; 14 [1910].

[3]) Vgl. S. 73.

Acridin endlich ist so beständig, daß es kein Wasser aufnimmt, also in keine Säure zu verwandeln und auch nicht in Base und Isobuttersäure aufzuspalten ist. Die Beständigkeit der Keten-Basen nimmt danach vom Pyridin über das Chinolin zum Acridin zu. Es dürfte dies mit der ungesättigten Natur des Stickstoffs in Zusammenhang stehen, welche im Pyridin wohl viel geringer ist, als im Acridin.

Diphenyl- und Diphenylenketen-Basen [1]).

Bisher wurden nur das Diphenylketen-Chinolin und das Diphenylenketen-Chinolin in reinem Zustand isoliert. Diese Körper entstehen durch Zusatz einer Lösung des betreffenden Ketens in Petroläther zu einer Chinolinlösung, und zwar fällt die letztere Keten-Base momentan aus, das Diphenylketen-Chinolin erst nach einigen Stunden. Mit Pyridin, Chinaldin, Acridin und Diphenylketen konnten keine krystallisierten Keten-Basen isoliert werden; das Diphenylenketen dagegen bildet auch mit diesen Basen feste Anlagerungsprodukte, die wegen ihrer Empfindlichkeit aber nicht weiter untersucht wurden.

Diphenylketen-Chinolin (Schmp. 122°) und Diphenylenketen-Chinolin (Schmp. 154—155°) stellen in reinem Zustand farblose krystallinische Körper dar. Sie unterscheiden sich von den Keten-Basen der ersten Gruppe sehr auffallend dadurch, daß sie beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt[2]) oder beim Aufnehmen in organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig in ihre Bestandteile, Keten und Chinolin, zerfallen. Durch Molekulargewichtsbestimmung wurde festgestellt, daß das Diphenylketen-Chinolin in siedendem Chloroform oder Benzol völlig in 2 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Base gespalten ist, beim Gefrierpunkt des Benzols sind nur ungefähr 30 % dissoziiert.

Infolge dieser leichten Spaltung zeigen deshalb die Keten-Basen bei höherer Temperatur oder in Lösung *alle Reaktionen der freien Ketene.* Sie verbinden sich also mit 2 Mol. Wasser, Alkohol, Aminen, sind autoxydabel und können mit carbonylhaltigen Körpern oder Schiffschen Basen zur Reaktion gebracht werden.

Dabei ist das Diphenylketen-Chinolin in krystallisierter Form recht beständig, und wird nur langsam durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit verändert; es ist ferner nicht autoxydabel. Da es aber, wie gesagt, alle Reaktionen des freien Diphenylketens zeigt, so kann dieser

---

[1]) Ann. 356; 64 [1907] u. Ber. 39; 3062 [1906].

[2]) Bei höherem Erhitzen (200°) geht Diphenylketen-Chinolin in polymere Produkte über, und zwar erhält man neben wenig Tetramethyldiketocyclobutan ein Polymeres von noch unbekannter Konstitution (Versuche von Dr. H. Göller).

leicht zugängliche Körper mit Erfolg zum Studium der Reaktionen des Diphenylketens angewandt werden, und man hat dabei den Vorteil, daß man beim Abwiegen der Substanz nicht, wie bei dem flüssigen freien Keten, den Luftsauerstoff sorgfältig ausschließen muß.

Das Diphenylenketen-Chinolin ist dagegen auch in festem Zustand äußerst unbeständig, und geht unter rapider Anziehung von Luftfeuchtigkeit in Diphenylenessigsäure und Chinolin über.

Diese Keten-Basen sind wegen ihrer gleichen Bildung und gleichen Zusammensetzung analog den Dimethylketen-Basen zu formulieren. Es ergibt sich dann die auffallende Tatsache, daß der Diketopiperidinring, der bei den Dimethylketen-Basen recht beständig ist und sich erst bei hoher Temperatur zersetzt, hier außerordentlich leicht zerfällt. **Der Ersatz von Methyl durch Phenyl erleichtert danach also die Spaltung der Kohlenstoffbindung** ganz bedeutend.

CH, N, $C(C_6H_5)_2$, O=C, C=O, $C(C_6H_5)_2$

Diphenylketen-Chinolin
unbeständig

CH, N, $C(CH_3)_2$, O=C, C=O, $C(CH_3)_2$

Dimethylketen-Chinolin
beständig.

Aber auch in anderen Fällen wird die Kohlenstoffbindung durch ähnliche Einflüsse gelockert. So steigert bei den auf S. 74 angeführten Aminosäuren die Einführung von Phenylgruppen die Neigung zum Zerfall ganz bedeutend.

$$(C_6H_5)_2C{-}COOH \quad | \quad C_6H_5CHNHC_6H_5$$

leicht zersetzlich

$$(CH_3)_2C{-}COOH \quad | \quad C_6H_5CHNHC_6H_5$$

schwer zersetzlich.

Das bekannteste und wichtigste Beispiel, bei dem Substitution von Phenyl die Beständigkeit der Kohlenstoffbindung herabsetzt, bietet das Hexaphenyläthan [1]), das beim Lösen in Benzol zerfällt, also völlig dem Diphenylketen-Chinolin an die Seite zu stellen ist. Das Triphenyl-trimethyläthan [2]) ist dagegen, wie das Dimethylketen-Chinolin, beständig,

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C{-} \quad \text{unbeständig,}$$

$$(C_6H_5)_3C{-}C(CH_3)_3 \quad \text{beständig.}$$

[1]) Tschitschibabin, Ber. 38; 771 [1905]. Schmidlin, Ber. 41; 2471 [1908].
[2]) Hantzsch u. K. H. Mayer, Ber. 43; 336 (1910).

Aus dem leichten Zerfall der Keten-Basen schien sich die Tatsache in einfacher Weise zu erklären, daß diese Körper die Reaktionen der freien Ketene zeigen. Zur weiteren Prüfung der Frage wurden einige Versuche vorgenommen, wie schnell sich andere Verbindungen, hauptsächlich primäre Alkohole, an reine und an gleich konzentrierte chinolinhaltige Diphenylketenlösungen anlagern. Durch Molekulargewichtsbestimmung war nämlich festgestellt worden, daß sich auch in der Kälte bei Zusatz von Chinolin zu einer Diphenylketenlösung sofort die Keten-Base bildet, und zwar ist das Verhältnis von Keten-Base zu freiem Keten ungefähr dasselbe, wie beim Lösen von Diphenylketen-Chinolin.

Wenn nun die Reaktionsfähigkeit der Keten-Chinolinlösungen auf ihrem Gehalt an freiem Keten beruhen würde, so müßten sich andere Körper, z. B. die Alkohole, an das Keten in der chinolinhaltigen Lösung gerade so schnell anlagern, oder eher langsamer, als bei Abwesenheit von Chinolin. Tatsächlich aber reagieren die Alkohole mit dem Keten bei Gegenwart von Chinolin sehr viel schneller. Und da bei der Bildung der Ester das Chinolin nicht beteiligt ist, so können schon geringe Mengen, ca. $^1/_{20}$ Mol., die Anlagerung stark beschleunigen. Das Chinolin beeinflußt also die Anlagerung von Alkoholen an Keten katalytisch und es liegt nahe, diese *katalytische Wirkung* mit der Existenz *der Keten-Chinolinmoleküle* in Zusammenhang zu bringen.

Man muß dann annehmen, daß diese Keten-Chinolinmoleküle ebenso wie das Keten selbst mit Alkohol reagieren, aber mit einer bedeutend größeren Geschwindigkeit. Chemisch kann diese katalytische Wirkung durch die Annahme verständlich werden, daß das β-Diketon durch den

Zu einer Lösung von 1 Mol. Diphenylketen wurde gegeben:	Prozent des umgesetzten Ketens nach einer Stunde
1 Mol. Benzylalkohol allein	ca. 11 %
1 Mol. Benzylalkohol + $^1/_2$ Mol. Chinolin	„ 95 „
1 Mol. Benzylalkohol + $^1/_{20}$ Mol. Chinolin	„ 95 „
1 Mol. p.-Nitranilin allein	„ 34 „
1 Mol. p-Nitranilin + $^1/_2$ Mol. Chinolin	„ 71 „
1 Mol Benzilidenanilin allein	„ 58 „
1 Mol. Benzilidenanilin + $^1/_2$ Mol. Chinolin	„ 39 „

Alkohol sehr viel schneller aufgespalten wird, als sich der Alkohol an das Keten anlagert. Danach dürfte außer von Alkoholen nur noch die Anlagerung von Aminen katalytisch beschleunigt werden, welche in gleicher Weise auf das Keten-Chinolinmolekül wirken können, nicht aber die von Benzylidenanilin, welches das β-Diketon nicht aufspalten kann. Einige orientierende Versuche lieferten auch tatsächlich eine Bestätigung für diese Anschauung. (Vgl. Tabelle auf S. 85.)

Wenn auch Verbindungen des Diphenylketens mit anderen Basen nicht zu isolieren waren, so wurde doch durch Molekulargewichtsbestimmung die Existenz einiger Keten-Basen festgestellt. Sie sind leicht und mit Sicherheit beim Acridin und p-Toluchinaldin nachweisbar, Basen, die sich ja auch mit dem Dimethylketen leicht verbinden, nicht aber beim α-Phenylchinolin, das auch mit dem Dimethylketen keine Keten-Base bildet.

Base	Dissoziationsgrad in Nitrobenzol beim Gefrierpunkt
Chinolin [1]	ca. 25 %
p-Toluchinaldin	„ 58 „
Acridin	„ 71 „
α-Phenylchinolin	„ 97 „

Die tertiären Basen beeinflussen weiter die Reaktion zwischen Keten und Alkohol in ähnlicher Weise katalytisch wie Chinolin, und zwar sind die Basen, welche Verbindungen mit Ketenen bilden können, wie Acridin, Toluchinaldin und Pyridin starke Katalysatoren, das α-Phenylchinolin, bei dem eine solche Verbindung nicht nachweisbar ist, wirkt dagegen nur schwach. Dieser Zusammenhang spricht für die obige Annahme, daß auf die Bildung der Keten-Basen die katalytische Wirkung tatsächlich zurückzuführen ist [2].

Zu einer $^1/_{10}$ n-Lösung von 1 Mol. Diphenylketen wurde zugegeben:	Prozent des umgesetzten Ketens nach einer Stunde
1 Mol. Benzylalkohol allein	ca. 11 %
+ $^1/_{20}$ Mol. Chinolin	„ 95 „
+ $^1/_{20}$ Mol. Acridin	„ 95 „
+ $^1/_{20}$ Mol. p-Toluchinaldin	„ 95 „
+ $^1/_{20}$ Mol. α-Phenylchinolin	„ 27 „

[1]) Daß gerade beim Chinolin die Isolierung der Diphenylketen-Base gelang, kann nach obigen Versuchen darauf zurückgeführt werden, daß die Menge der undissoziierten Moleküle in der Lösung bei ihm besonders groß ist.

[2]) Allerdings beeinflußt Dimethylanilin ebenfalls, wenn auch nur schwach, die Reaktion katalytisch.

Die obigen Versuche sind nur orientierender Natur, und zur definitiven Beurteilung ist noch eingehendere Bearbeitung erforderlich.

Keteniumverbindungen.

Von den Keten-Basen unterscheiden sich die Keteniumverbindungen, die von Wedekind und M. Miller[1]) entdeckt wurden, sowohl in ihrer Zusammensetzung, wie auch in ihren Reaktionen. Sie werden durch Einwirkung von starken Tertiärbasen auf Säurechloride — z. B. Isobuttersäurechlorid — als Nebenprodukt erhalten, hauptsächlich entstehen sie aus gechlorten Säurechloriden, wie aus Chloracetylchlorid[2]) und Phenylchloracetylchlorid.

Es sind hochsiedende, farblose, teils feste, teils flüssige Substanzen, von der Zusammensetzung 1 Mol. Keten + 1 Mol. starker Tertiärbase, und es kommt ihnen eine der beiden folgenden Formeln zu:

```
(CH3)2C——C=O            (CH3)2C=C——O
      \  /                     \  /
       N                        N
    (C2H5)3                  (C2H5)3
```

Dimethylketen-Triäthylium.

Sie sind außerordentlich wenig reaktionsfähig, werden von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen und erst bei Einwirkung von konz. Salzsäure bei höherer Temperatur gespalten:

```
(CH3)2C=C——O
      \  /                         (CH3)2CH–COOH
       N      + H2O + HCl  ——>
    (C2H5)3                        + (C2H5)3NHCl
```

Nach Wedekind und Miller bilden sich die Verbindungen durch Anlagerung von naszierendem Keten an die betreffende Tertiärbase. Da aber Dimethylketen in ätherischer Lösung auch bei längerem Stehen nicht mit Triäthylamin reagiert, so dürfte vielleicht eine andere Erklärung ihrer Bildung vorzuziehen sein: Das primäre Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Isobuttersäurechlorid z. B. ist ein Anlagerungsprodukt von der Formel I; dies zersetzt sich einmal in salzsaures Triäthylamin und Dimethylketen, das sich weiter polymerisiert (II). Es kann aber auch dem Anlagerungsprodukt 1 Mol. Salzsäure entzogen werden, wodurch sich die Keteniumverbindung bildet (III):

```
   ┌───────────────────────────────────────────┐
   |                                           ↓
(CH3)2CH–C=O      (CH3)2C=C=O       (CH3)2C=C——O
         |                                 \  /
I       NCl  ——>  II   H            III     N      + HCl
      (C2H5)3          |                 (C2H5)3
                      N–Cl
                     (C2H5)3
```

---

[1]) E. Wedekind u. M. Miller, Ber. 42; 1271 [1909].

[2]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Wedekind.

Danach würden die Keteniumverbindungen keine Reaktionsprodukte der Ketene darstellen.

Anlagerung an die C : S-Doppelbindung.

Durch Anlagerung von Ketenen an Thioketone sollte man normalerweise β-Thiolactone erwarten, gerade so, wie aus Carbonylverbindungen β-Lactone entstehen. Diese Thiolactone sollten sich weiter in ungesättigte Verbindungen und Kohlenoxysulfid zersetzen.

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C{=}CO \\ (C_6H_5)_2C{=}S\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}S\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ \| \\ (C_6H_5)_2C\end{matrix} + \begin{matrix}C{=}O \\ \| \\ S\end{matrix}$$

Thiobenzophenon und Diphenylketen reagieren in der Kälte schon in verdünnter Lösung miteinander [1]). Das Thioketon ist also viel reaktionsfähiger als Benzophenon, das sich nur langsam bei 150° mit dem Keten umsetzt. Als Anlagerungsprodukt erhält man einen Vierring, einen farblosen Körper vom Schmp. 180—181°, der aber nicht die erwarteten Eigenschaften zeigt, sondern sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in die Ausgangskörper spaltet [2]). Deshalb wurde angenommen, daß folgender Ring vorliegt:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\; | \\ S{-}C(C_6H_5)_2\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ S{=}C(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Aus Tetramethyl-diamido-thiobenzophenon und Diphenylketen erhält man dagegen Tetramethyl-diamido-tetraphenyläthylen [3]) und Kohlenoxysulfid, also die Zerfallsprodukte eines β-Thiolactons [4]).

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}S\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\; | \\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{-}S\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ \| \\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C\end{matrix} + \begin{matrix}C{=}O \\ \| \\ S\end{matrix}$$

Das Thiolacton selbst war nicht zu erhalten, obwohl die Umsetzung schon in der Kälte erfolgt; es ist also danach sehr unbeständig.

Andere Verbindungen mit der C : S-Gruppe wurden noch nicht geprüft. Sie sind auch nicht sehr zahlreich zugänglich; so sind die Thioaldehyde und Thiochinone nicht in monomolekularem Zustand bekannt. Thioester, Thioamide und Thioharnstoffe werden dagegen, nach dem

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dr. Bereza, Karlsruhe.

[2]) Beim Erwärmen mit Anilin bildet sich entsprechend Diphenylacetanilid und Benzophenonanilin.

[3]) Das Produkt erhält man auch durch Erhitzen von Michlerschem Keton und Diphenylketen.

[4]) Nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever, Karlsruhe.

Verhalten der entsprechenden Carbonylverbindungen zu schließen, eine nur wenig reaktionsfähige C:S-Gruppe haben, also nicht mit dem Keten in Reaktion treten können.

Anlagerung an die N:O-Doppelbindung [1]).

Es ist bekannt, daß die N:O-Gruppe der Nitrosoverbindungen in ähnlicher Weise mit Anilin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Körpern mit reaktionsfähiger Aethylengruppe usw. in Reaktion treten kann, wie die C:O-Gruppe in den Aldehyden und Ketonen; wenigstens ist anzunehmen, daß die primären Produkte in beiden Fällen analog gebaut sind [2]):

$$R_2C{=}O + NH_2C_6H_5 \rightarrow R_2C(OH){-}NHC_6H_5 \rightarrow R_2C{=}NC_6H_5$$

$$RN{=}O + NH_2C_6H_5 \rightarrow RN(OH){-}NHC_6H_5 \rightarrow RN{=}NC_6H_5$$

Allgemein kann man daraus schließen, daß die Nitrosogruppe eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie das Carbonyl besitzt. So sollten, wie aus Carbonylverbindungen und Diphenylketen β-Lactone resp. deren Zersetzungsprodukte entstehen, sich aus Nitrosoverbindungen und Diphenylketen analoge Vierringe bilden, die sich in Schiffsche Basen und Kohlensäure spalten sollten:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ R.N{=}O\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\ | \\ R.N{-}O\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ \| \\ R.N\end{matrix} + \begin{matrix}CO \\ \| \\ O\end{matrix}$$

Die gebildete Schiffsche Base könnte dann mit einem weiteren Molekül Diphenylketen unter Bildung eines beständigen β-Lactams in Reaktion treten:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ (C_6H_5)_2C{=}NR\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\ | \\ (C_6H_5)_2C{-}NR\end{matrix}$$

Ein derartiger Reaktionsverlauf tritt beim Nitrosodimethylanilin ein, das in ätherischer Lösung fast momentan mit Diphenylketen reagiert unter Bildung folgenden β-Lactams, das auch direkt aus reinem Benzophenon-p-dimethylaminoanil [3]) und Diphenylketen erhalten werden kann. (Schmp. des Lactams 190—191°).

---

[1]) Bearbeitet von Herrn Dipl.-Ing. S. Jelagin, Karlsruhe. Vgl. Ber. 44; 365 [1911].

[2]) Die Endprodukte der Reaktion sind dagegen häufig, — so bei Einwirkung von Phenylhydrazin — infolge sekundärer Reaktionen verschieden konstituiert.

[3]) Ueber die Darstellung der Schiffschen Base vgl. Reddelien, Ber. 42; 4759 [1909].

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C{=}CO \\ \quad + \\ (C_6H_5)_2C{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ \quad\;\; | \quad\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}N\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \end{array}$$

Beim Nitrosobenzol dagegen erhält man das ursprüngliche Anlagerungsprodukt, einen farblosen, gut krystallisierten Körper vom Schmp. 72,5°, der aber nicht den β-Lactonen analog gebaut ist (I), sondern Formel II einer Anhydro-diphenylglykol-phenylhydroxamsäure besitzt, also durch eine andersartige Anlagerung des Ketens entstanden ist:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ C_6H_5N{-}O \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ O{-}N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Die Konstitution des Körpers geht daraus hervor, daß er beim Erhitzen in Benzophenon und Phenylisocyanat zerfällt. Diese Zersetzung kann bei größeren Mengen äußerst heftig, fast explosionsartig verlaufen.

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ O{-}N\,.\,C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array}$$

Dieser Vierring kann auch auf anderem Wege synthetisiert werden, nämlich aus Diphenylchloressigsäurechlorid und Phenylhydroxylamin.

$$(C_6H_5)_2CCl\,.\,CO\,.\,Cl + 3\,C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH \rightarrow$$
$$\rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ O{-}N\,.\,C_6H_5 \end{array} + 2\,C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH,\ HCl$$

Bei Einwirkung von Anilin in der Wärme bilden sich aus dem Vierringderivat Benzophenon und Diphenylharnstoff; es tritt also primär die oben erwähnte Spaltung ein. Mit Salzsäure dagegen entsteht unter nur halbseitigem Aufspalten des Rings Diphenylchloracet-phenylhydroxamsäure:

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ O{-}NC_6H_5 \end{array} + HCl \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2CCl{-}CO \\ | \\ OH\,.\,N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Diphenylketen erfolgt nicht quantitativ unter Bildung des Körpers II, sondern in geringer Menge bildet sich auch die β-lactonartige Verbindung I, die im Gegensatz zu II unbeständig ist und schon in der Kälte zerfällt, wobei Benzophenonanil und Kohlensäure entstehen:

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\; | \\ C_6H_5N{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C \\ \| \\ C_6H_5N \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ O \end{array}$$

Das Benzophenonanil konnte durch seine Spaltungsstücke Benzophenon und Anilin nachgewiesen werden. Auch bildet sich bei Ein-

wirkung von 2 Mol. Keten auf 1 Mol. Nitrosobenzol in geringen Mengen das β-Lactam aus Benzophenonanil und Diphenylketen.

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ (C_6H_5)_2C{=}N\,.\,C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\;\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Von weiteren Nitrosokörpern wurde noch das p-Nitrosodiphenylamin untersucht, das wie das Nitrosodimethylanilin unter stürmischer Kohlensäureentwicklung mit dem Keten reagiert, ohne aber zu krystallisierten Produkten zu führen. Von den untersuchten Nitrosaminen, dem Diphenyl- und Dimethylnitrosamin, konnte, auch bei längerer Einwirkung, kein Reaktionsprodukt mit Diphenylketen erhalten werden. Die Einwirkung von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd auf Diphenylketen, die analog der von Nitrosoverbindungen hätte verlaufen können, führte zu nicht krystallisierenden Körpern; im ersten Falle zu einem flüssigen, im zweiten zu einem amorphen, festen Produkt. Beim Erhitzen dieser Verbindungen entstand als Zersetzungsprodukt u. a. Benzophenon[1]).

Anlagerung an die N : N-Doppelbindung[2]).

Bei der Einwirkung von Diphenylketen auf Azobenzol bei ca. 100° bildet sich folgender Vierring:

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + C_6H_5N{=}NC_6H_5 \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\;\; | \\ C_6H_5N{-}NC_6H_5 \end{array}$$

Das Reaktionsprodukt, ein farbloser, krystallisierter Körper vom Schmp. 173—175° zerfällt bei höherer Temperatur, bei ca. 220°, und zwar spaltet er sich in zwei Richtungen:

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\;\; | \\ C_6H_5N{-}NC_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{I}\; \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C \\ \| \\ C_6H_5N \end{array} + \begin{array}{c} CO \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array} \\ \searrow \text{II}\; \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ C_6H_5N{=}NC_6H_5 \end{array} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad\;\; | \\ (C_6H_5)_2C{-}NC_6H_5 \end{array}$$

Die beiden Spaltungsstücke, das Benzophenonanilin und das Diphenylketen, vereinigen sich zu einem β-Lactam, so daß man als Reaktionsprodukte bei 220° Azobenzol, Phenylisocyanat und dieses Lactam erhält.

Destilliert man dagegen den Vierring, erhitzt ihn also rasch auf viel höhere Temperatur, so überwiegt die Spaltung nach Gleichung I, unter Bildung von Benzophenonanilin und Phenylisocyanat.

[1]) Untersucht von Herrn Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

[2]) Nach Versuchen von Herrn S. Ziwjan, Karlsruhe.

Auch sonst ist das Ringsystem unbeständig; beim Kochen mit Alkalien z. B. wird es zu Diphenylessigsäure und Azobenzol aufgespalten, eine Reaktion, die sich wohl folgendermaßen erklärt:

$$\begin{array}{ccccc} (C_6H_5)_2C{-}CO & & (C_6H_5)_2C{-}COOK & & (C_6H_5)_2CHCOOK \\ | \quad | & \rightarrow & | & \rightarrow & + \\ C_6H_5N{-}NC_6H_5 & & C_6H_5N{-}NHC_6H_5 & & C_6H_5N{=}NC_6H_5 \end{array}$$

Wie Azobenzol, so können auch Azoanisol und p-Dimethylamidoazobenzol mit Diphenylketen in Reaktion treten; in den letzten Fällen wurden die primären Produkte nicht erhalten, sondern nur die β-Lactame. Weitere Verbindungen dieser Gruppe sind noch zu untersuchen.

5. Kapitel. Sonstige Reaktionen der Ketene.

Bei ihrer großen Reaktionsfähigkeit können die Ketene noch mit einer ganzen Anzahl anderer Körper in Reaktion treten.

So addieren sie als Verbindungen mit einer Aethylenbindung Halogen, und zwar erfolgt die Addition von Chlor und Brom sowohl beim Keten wie beim Diphenylketen, momentan und sehr lebhaft.

$$CH_2{=}CO + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}COBr$$

Durch Einwirkung von Jod sollte man entsprechend zu α-jodsubstituierten Säurejodiden kommen, aber diese Reaktionen sind noch nicht untersucht.

Wie Halogen, so wirkt auch Phosphorpentachlorid unter Chloranlagerung auf Diphenylketen ein:

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + PCl_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CCl{-}COCl + PCl_3$$

Die Carbonylgruppe wird dabei nicht angegriffen.

Von organischen Säurechloriden ist die Einwirkung von Oxalylchlorid untersucht und festgestellt worden, daß Diphenyl- und Diäthylketen sehr glatt und leicht in Malonsäurechloride übergeführt werden [1]; so ist das bisher unbekannte Diphenylmalonylchlorid (Schmp. 46—48°) gewonnen worden.

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + COCl\,.\,COCl \rightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}COCl \\ | \\ CO{-}COCl\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}COCl \\ | \\ COCl\end{array} + CO$$

An Kohlensuboxyd, das sich so in Methan-tetracarbonsäurechlorid überführen lassen sollte, lagert sich dagegen Oxalylchlorid nicht an, sondern es verwandelt dasselbe in polymere Produkte.

Beim Diphenylketen erfolgt mit Phosgen die gleiche Umsetzung

[1] Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. M. Schöller, Karlsruhe.

wie mit Oxalylchlorid; allerdings bei diesem viel weniger reaktionsfähigen Körper erst beim Erhitzen auf 100°.

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + COCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C(COCl){-}COCl$$

Organische Säurechloride sollten danach allgemein zu β-Ketoncarbonsäurechloriden führen.

$$R_2C{=}CO + RCO{-}Cl \rightarrow R_2C(RCO){-}COCl$$

Benzoylchlorid und -bromid lagern sich aber an Diphenylketen nicht an, sondern polymerisieren es; Acetylchlorid wirkt auf Keten nicht ein.

Wie sich Grignardsche Verbindungen an Aldehyde und Ketone anlagern, so scheint auch Phenylmagnesiumbromid mit dem Carbonyl des Diphenylketens in Reaktion zu treten[1]).

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O + C_6H_5MgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{<}^{OMgBr}_{C_6H_5} \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{<}^{OH}_{C_6H_5} \text{ (Triphenylvinylalkohol)}$$

Da aber in anderen Fällen bei den Ketenen nie Reaktionen an der C:O-Gruppe beobachtet worden sind, so erfolgt wohl auch hier die Anlagerung an der Kohlenstoffdoppelbindung, und die Bildung des Triphenylvinylalkohols bei obiger Reaktion ist wohl folgendermaßen zu erklären:

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + C_6H_5MgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C(MgBr){-}CO{-}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CO{-}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{<}^{OH}_{C_6H_5}$$

Aus Keten und Methylmagnesiumjodid entsteht entsprechend Aceton[2]), allerdings in geringer Ausbeute.

$$CH_2{=}CO + CH_3MgJ \rightarrow CH_2(MgJ){-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Wie ein ungesättigter Körper, ein Aethylenderivat, verhält sich Diphenylketen auch gegenüber dem Diazoessigester; nur daß hier das Zwischenprodukt, das Pyrazolonderivat, nicht isoliert werden konnte[3]).

---

[1]) Ann. 356; 70 [1907].

[2]) Wilsmore u. Deakin, Journ. Chem. Soc. 97; 1968 [1905].

[3]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. S. Jelagin, Karlsruhe.

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + N_2CHCOOC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C{-}CO \text{ (mit } \overset{|}{N}{=}\overset{|}{N}\text{-Ring an } CH{-}COOC_2H_5) \rightarrow (C_6H_5)_2C{-}CO \text{ (Dreiring mit } CH{-}COOC_2H_5) + N_2$$

Interessant würden die Additionsprodukte von Ketenen an Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff sein; Kohlenoxyd aber wirkt auf Diphenylketen auch bei 200° nicht ein; Phenylisonitril dagegen schon in der Kälte und in verdünnter Lösung äußerst heftig, aber unter Bildung schmieriger Produkte [1]).

Auf eine Anlagerung von Diphenylketen an ein Methylenderivat kann man nach der Schroeterschen Auffassung die Umwandlung des Dibenzoylstilbens in Tetraphenylcrotolacton zurückführen [2]).

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C{-}CO\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\,.\,C{-}CO\,.\,C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5C{-}COC_6H_5 \\ \wedge \\ \vee \;\; + \\ C_6H_5C{-}CO\,.\,C_6H_5 \end{array} \rightarrow \left.\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{=}CO \\ + \\ \vee \\ C_6H_5\,.\,C{-}CO{-}C_6H_5 \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ |\quad >O \\ C_6H_5C{=}C\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Endlich seien noch einige Versuche über die Anlagerung von aliphatischen Körpern, die ein bewegliches Wasserstoffatom besitzen, erwähnt. Solche Verbindungen, wie z. B. Acetessigester, lagern sich bei Gegenwart von Spuren von Alkali als Kondensationsmittel an Phenylisocyanat an [3]).

Mit Diphenylketen konnte dagegen weder Acetessigester noch Malonester in Reaktion gebracht werden, auch nicht bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin. Dagegen setzt sich Natriummalonester, geradeso wie mit Phenylisocyanat [4]), auch mit Diphenylketen um, allerdings nicht in so einfacher Weise; denn neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem Diphenylacetylmalonester,

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + CHNa(COOCH_3)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHC(ONa){=}C{<}^{COOCH_3}_{COOCH_3}$$

entsteht durch weitere Anlagerung eines weiteren Mol. Malonester unter Wasserabspaltung ein Ester von der Zusammensetzung 2 Mol. Malonester + 1 Mol. Keten —1 Mol. Wasser [5]).

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever.

[2]) G. Schroeter, Ber. 42; 2347 [1909].

[3]) Dieckmann, Hoppe u. Stern, Ber. 37; 4627 [1904].

[4]) A. Michael, Ber. 38; 22 [1905].

[5]) Ann. 356; 91 (1907).

Es ist bisher noch wenig davon gesprochen worden, wie sich die Ketene bei höherer Temperatur verhalten.

Nur ist in einem früheren Kapitel berichtet worden, daß eine Reihe der Ketene bei geringer Temperaturerhöhung in polymere Produkte übergeht; die Polymeren können dann bei weiterer Temperatursteigerung wieder entpolymerisiert werden, und es fragt sich, wie sich diese Ketene bei noch höheren Hitzegraden verhalten. Darüber sind einige bemerkenswerte Beobachtungen gemacht worden.

So führen J. Schmidlin und M. Bergmann[1]) an, daß man beim hohen Erhitzen von Aceton (Temperaturen über 600°) statt des Ketens Aethylen und Kohlenoxyd erhalte; das Keten dissoziiert danach unter diesen Bedingungen in folgender Weise:

$$2\,CH_3COCH_3 \rightarrow 2\,CH_2{=}CO + 2\,CH_4 \rightarrow 2\,CH_2{<} + 2\,CO \rightarrow CH_2{=}CH_2$$

Sehr auffallend verhält sich das Kohlensuboxyd; leitet man seine Dämpfe durch eine hocherhitzte Glasröhre, so scheidet sich in derselben ein Spiegel ab, der wahrscheinlich aus Kohlenstoff besteht, und man kann daraus auf folgenden Zerfall schließen:

$$CO{=}C{=}CO \rightarrow C + 2\,CO$$

Diels und Wolf[2]), die diese Beobachtung machten, weisen darauf hin, daß sich hier das Kohlensuboxyd genau wie ein Metallcarbonyl, z. B. Nickelcarbonyl, verhalte[3]), und diese Aehnlichkeit trifft auch darin weiter zu, daß aus dem nicht flüchtigen Nickel sowohl wie dem nicht flüchtigen Kohlenstoff durch Verbindung mit dem Carbonyl leicht flüchtige Flüssigkeiten entstehen.

$$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4\,CO$$

Eine interessante Umwandlung endlich erleidet das Diphenylketen[4]): Leitet man seine Dämpfe in verdünntem Zustand, bei einem Vakuum von 15 mm, über eine glühende Silberspirale, so verwandelt es sich in Fluoren[5]). Das primär entstehende Diphenylmethylen hat also durch Wanderung der H-Atome sein zweiwertiges Kohlenstoffatom abgesättigt und hat sich nicht, wie man erwarten sollte, zu Tetraphenyläthylen polymerisiert.

$$(C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}{>}C{<} + CO \rightarrow \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}{>}CH_2 + CO$$

[1]) Ber. 43; 2821 [1910].

[2]) Ber. 39; 689 [1906]. Ber. 40; 355 [1907].

[3]) L. Mond, C. Langer u. F. Quincke, Journ. Chem. Soc. 57; 751 [1890].

[4]) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. C. Endle, Karlsruhe.

[5]) Tetraphenyläthylen geht unter den gleichen Bedingungen nicht in Fluoren über. Das Diphenylmethylen muß sich also unter gewissen Bedingungen zum Tetraphenyläthylen polymerisieren können (vgl. z. B. bei der Zersetzung des Diphenylbrommethans), unter anderen Bedingungen dagegen in Fluoren umlagern.

Ebenso geht das Dimethylmethylen, das sich bei analoger Zersetzung des Dimethylketens bildet, durch Wanderung eines H-Atoms in Propylen über[1]), und nur zu einem geringen Teil erfolgt hier auch die erwartete Polymerisation zu dem Tetramethyläthylen.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CO \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C< \rightarrow \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C< \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

[1]) Vgl. die analogen Umlagerungen von Methylenderivaten beim Uebergang von Diazobernsteinsäureester in Fumarester (Curtius u. Koch, Ber. 18; 1293, A. Darapski, Ber. 48; 1095), ferner von Diazokampfer in Camphenon (Angeli, Ber. 27; Ref. 590).

III. Teil.

Ueber die Reaktionsfähigkeit von ungesättigten Verbindungen.

Bei der folgenden Zusammenstellung leitete der Gedanke, ob auf Grund der zahlreichen Umsetzungen der Ketene neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Additionsfähigkeit der Körper mit Doppelbindungen und ihrer Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und ihren Substituenten zu gewinnen seien.

Nach der Thieleschen Theorie sind bei einer Doppelbindung Reste freier Affinität, Partialvalenzen, vorhanden, auf denen die Additionsfähigkeit der betreffenden ungesättigten Verbindung beruht. Im weiteren Ausbau dieser Theorie könnte man, wie es schon Thiele in einzelnen Fällen vorschlug [1]) den verschiedenen Grad des ungesättigten Zustandes einer Doppelbindung *durch* eine *verschiedene Größe der Partialvalenzen* ausdrücken.

Allerdings hat man kein einfaches Mittel, diese verschiedene Größe der Partialvalenzen festzustellen, — mit anderen Worten: den Energieinhalt der verschiedenen ungesättigten Körper miteinander zu vergleichen. Bei einer größeren Zahl von Verbindungen, die hier besprochen werden, war es zwar möglich, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der diese mit den Ketenen in Reaktion treten; aber aus der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich sichere Schlüsse auf die Größe der Partialvalenzen nicht ziehen. Man kann nur mit einigem Vorbehalt die Annahme machen, daß von zwei möglichst analog gebauten Verbindungen die schneller reagierende auch die ungesättigtere ist.

Ferner ist der Reaktionsverlauf zwischen den verschiedenen Körpern nicht nur durch ihren ungesättigten Zustand bedingt, sondern wird oft wesentlich durch Affinitätsunterschiede beeinflußt, Unterschiede, die mit positiven oder negativen elektrischen Kräften verglichen werden. Während bei anderen Elementen dieser Gegensatz von wesentlicher Bedeutung für die Reaktion ist, wird man gerade bei den organischen Verbindungen wegen der Mittelstellung des Kohlenstoffs diesen Gesichtspunkt mehr

[1]) Z. B. bei der Naphtalinformel, Ann. **306**; 138 [1899].

zurückstellen und von der Voraussetzung ausgehen können, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit nur durch den verschiedenen ungesättigten Zustand bedingt ist[1]).

Die Untersuchungen sollten ferner Aufschluß darüber geben, ob sich ein Zusammenhang zwischen Farbe einer organischen Verbindung und dem ungesättigten Zustand ihrer chromophoren Gruppe ergäbe[2]). Das Auftreten von Farbe ist bei organischen Körpern an das Vorhandensein von gewissen ungesättigten Gruppen, den Chromophoren gebunden. Wenn also der ungesättigte Zustand dieser Gruppen von Bedeutung ist, so sollte man erwarten, daß mit der Steigerung des ungesättigten Zustandes sich auch die Farbe vertieft. Bei den folgenden Untersuchungen wurde häufig die Beobachtung gemacht, daß in der Tat *Einflüsse, die die Farbe vertiefen, auch den ungesättigten Zustand der Chromophoren verstärken.*

1. Kapitel. Vergleich der Reaktionsfähigkeit der Ketene[3]).

Bei der bisherigen Schilderung der Reaktionen der Ketene wurden Unterschiede, die die einzelnen Ketene dabei zeigen, wenig berücksichtigt, und doch wird ihre Reaktionsfähigkeit in hohem Maße von den Substituenten beeinflußt. Es wird daher den Untersuchungen über diese Unterschiede hier ein besonderes Kapitel gewidmet.

Interessant in dieser Beziehung ist z. B. das Verhalten von ganz verdünnten, ca. $^1/_{10}$ normalen Lösungen der verschiedenen Ketene gegen Wasser: Das rotfarbige Diphenylenketen verbindet sich auch in dieser Verdünnung momentan mit Wasser; das orangefarbige Diphenylketen etwas langsamer, wie man durch den Eintritt der Entfärbung der Lösung leicht wahrnehmen kann. Eine merkbare Zeit endlich braucht das gelbgrüne Dimethylketen, besonders Diäthylketen, bis es in ätherischer Lösung durch Wasser in Säure übergeführt wird. Eine Lösung von farblosem Kohlensuboxyd endlich kann mit Wasser versetzt werden und es kann dann noch zum Teil Kohlensuboxyd unverändert abdestilliert werden, — ein Zeichen, daß dieses Keten im Vergleich zu den übrigen sehr träg reagiert. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich hier schon der Zusammenhang, daß die farbigen Ketene viel reaktionsfähiger, also viel ungesättigter sind, als das schwach farbige oder farblose.

---

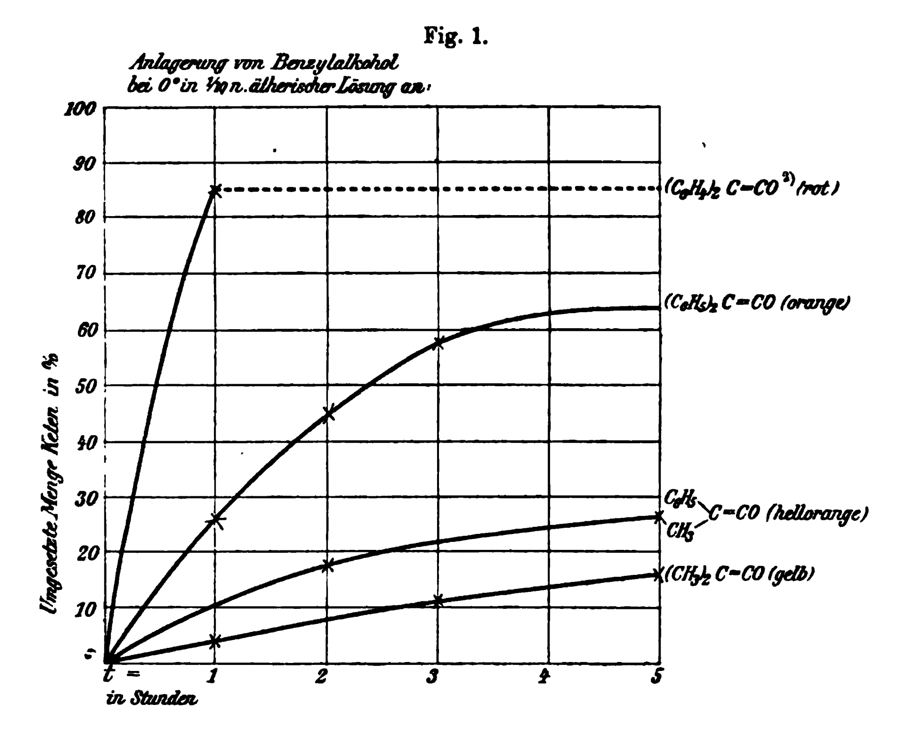
[1]) Ueber die Möglichkeit sterischer Einflüsse auf den Reaktionsverlauf vgl. Staudinger u. Kon, Ann. 384; S. 42 [1911].

[2]) Vgl. dazu u. a. Staudinger, Ber. 42; 4253 [1909] und Pfeiffer, Ann. 383; 92 [1911]. Staudinger u. Kon, Ann. 384, 45 [1911].

[3]) Bearbeitet von Herrn Dr. L. Ruzicka, Karlsruhe.

Zur weiteren Prüfung dieser Annahme wurde die Anlagerung von einem Alkohol, und zwar dem Benzylalkohol, und einem Amin, dem m-Nitranilin, an die verschiedenen Ketene genauer verfolgt, und zwar wurde die Geschwindigkeit der Anlagerung nach der im ersten Teil beschriebenen Methode gemessen. Bei den Aldoketenen konnten zwar diese Untersuchungen nicht ausgeführt werden[1]), aus den schon früher geschilderten Gründen, und auch bei den Ketoketenen wurden keine so genauen Resultate erhalten, daß sich daraus übereinstimmende Konstanten berechnen ließen. Ueber den Reaktionsverlauf bei den verschiedenen Ketoketenen orientiert Fig. 1 u. 2.

Fig. 1.



Die Resultate dieser Messungen bestätigen bei den Ketoketenen größtenteils den Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand.

Derselbe Zusammenhang zeigt sich bei der Anlagerung von ungesättigten Verbindungen an die Ketene: Das am stärksten farbige Diphenylenketen ist auch hier am additionsfähigsten; es verbindet sich

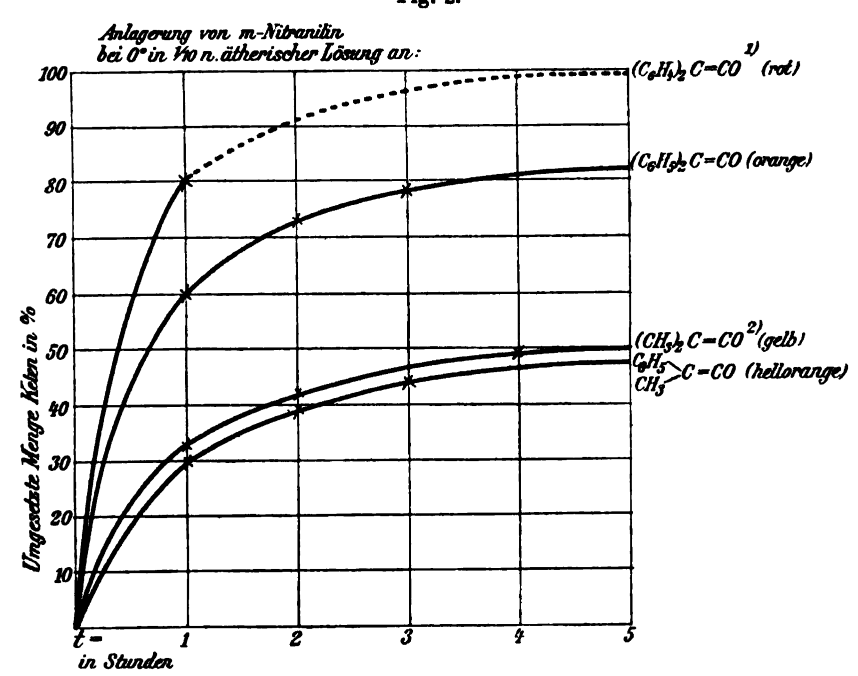
[1]) Orientierende Messungen ergaben zum Teil auch keine Uebereinstimmung: das farblose Keten lagerte z. B. Benzylalkohol sehr langsam, m-Nitranilin sehr schnell an, schneller als das Diphenylketen.

[2]) Diphenylenketen lagert sich sehr rasch an, schon in der ersten Stunde vollständig, aber die Lösung ist außerordentlich empfindlich, so daß sie durch Feuchtigkeitsanziehung immer Diphenylenessigsäure enthält.

schon in der Kälte auch in ganz verdünnter Lösung momentan mit Chinon, Dibenzalaceton, Dimethylamidobenzaldehyd, ferner mit Nitrosoverbindungen und Azobenzol, während Diphenylketen unter gleichen Bedingungen nur langsam reagiert. Das am schwächsten farbige Dimethylketen verbindet sich mit Chinon sehr langsam, mit Dibenzalaceton und Azobenzol gar nicht mehr.

Um auch bei diesen Additionen wieder genauere Resultate zu erhalten, wurde die Anlagerung einer Schiffschen Base, nämlich des Benzo-

Fig. 2.



phenonanilins, das sich mit allen diesen Ketenen verbindet, genauer verfolgt (Fig. 3).

Bei diesen Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen zeigt sich auch ein markanter Unterschied zwischen den farblosen Aldoketenen, — wie dem Keten, Kohlensuboxyd, — und den farbigen Ketoketenen. Die Aldoketene gehen nämlich alle diese Reaktionen nicht ein: sie lagern weder Benzophenonanilin, Chinon, noch Chinolin an, sie verbinden sich auch nicht mit dem Sauerstoffmolekül, während die Ketoketene autoxydabel sind. Danach sind also die Aldoketene viel weniger additionsfähig, als die Ketoketene.

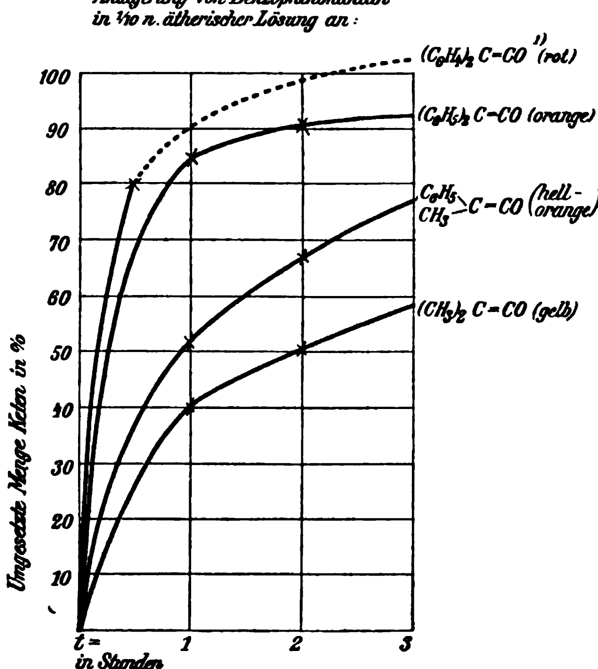
[1]) Vgl. Anm. 2 auf voriger Seite.

[2]) Das Dimethylketen sollte langsamer als Phenylmethylketen reagieren.

Die vorstehenden Resultate gaben im wesentlichen den Anlaß, die Ketene in die zwei Gruppen zu trennen. Diese Trennung der Ketene ist natürlich keine prinzipielle, denn das langsam reagierende Dimethylketen bildet einen Uebergang zwischen den beiden Gruppen, und ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die Aldoketene mit ungesättigten Körpern in Reaktion treten können; nur geht die Anlagerung hier sehr

Fig. 8.





langsam vor sich; bei höherer Temperatur sind wegen der großen Polymerisationsfähigkeit dieser Ketene keine Versuche auszuführen.

Eine eigentümliche Stellung nimmt der Aethylketencarbonester ein; man sollte von ihm erwarten, daß er als disubstituiertes Keten die Eigenschaften eines Ketoketens besitzt. Tatsächlich aber ist er farblos, ist nicht autoxydabel, bildet mit Chinolin keine Keten-Base und lagert sich endlich nicht an Chinon an. Nur mit dem besonders reaktionsfähigen Benzylidenanilin tritt er in Reaktion; aber nicht wie die anderen Ketene — wenigstens bei tiefer Temperatur — unter Bildung eines β-Lactams, sondern eines Trimethyleniminderivates.

---

[1] Auch hier reagiert Diphenylenketen sehr rasch; aber der weitere Reaktionsverlauf kann wegen der Empfindlichkeit der Lösungen nicht bestimmt werden.

Im wesentlichen zeigt also der Aethylketencarbonester die Reaktionen eines Aldoketens; der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Carboxäthylgruppe verändert demnach die Eigenschaften der Ketengruppe nicht derart, wie ein solcher durch die C_2H_5-Gruppe. Man kann also den Ester eher dem Aethyl-, als dem Diäthylketen zur Seite stellen.

Vergleicht man den Aethylketencarbonester mit den analog gebauten Carbonylverbindungen, so entspricht er einem α-Ketoncarbonsäureester:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>C{=}CO \qquad\qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>C{=}O$$

Es ergibt sich daraus die interessante Parallele, daß, geradeso wie das Carbonyl in den α-Ketoncarbonsäureestern Aldehydcharakter zeigt, die Ketengruppe in den α-Ketencarbonsäureestern sich wie die der Aldoketene verhält [1]).

In auffallendem Gegensatz zu allen diesen Reaktionen steht das Verhalten der Ketene bei der Polymerisation. Die Aldoketene polymerisieren sich nämlich äußerst leicht, — ebenso auch das Kohlensuboxyd und der Aethylketencarbonester, entsprechend ihrem Aldoketencharakter. Bei den Ketoketenen nimmt die Neigung zur Polymerisation dagegen vom Dimethylketen zum Diphenylenketen hin ab.

Diejenigen Verbindungen, die sonst am *reaktionsträgsten* sind, die Aldoketene, und bei den Ketoketenen das Dimethylketen, *polymerisieren sich also besonders leicht.*

Mit den allgemeinen Erfahrungen über den Einfluß von Substituenten auf die Polymerisationsfähigkeit von ungesättigten Körpern stimmen ja diese Tatsachen vollständig überein, da durch Wasserstoff oder aliphatische Gruppen die Polymerisation begünstigt, durch Phenylgruppen erschwert wird. Dagegen stehen sie im Widerspruch mit dem sonstigen Verhalten der Ketene.

Die verschiedenen Ketengruppen charakterisieren sich also folgendermaßen:

---

[1]) Der Aldehydcharakter der α-Ketonsäuren, z. B. der hier in Betracht kommenden Brenztraubensäure, zeigt sich an ihrer leichten Polymerisierbarkeit (L. Wolff, Ann. **305**; 154 [1899]. **317**; 1 [1901]), ferner an der Kondensationsfähigkeit mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (C. Böttinger, Ber. **14**; 1595 [1881]) und Phenolen (Ber. **16**; 2071) unter Bildung von Schiffschen Basen, z. B. mit Anilin (L. Simon, Bull. Soc. Chim. [3] **13**; 334 [1895]). Auf den Aldehydcharakter der α-Ketonsäuren ist u. a. schon von C. Böttinger aufmerksam gemacht worden.

Aldoketene (Keten-, Kohlensuboxyd, Aethylketencarbonester)	Ketoketene
farblos	farbig
wenig additionsfähig	additionsfähig
stark polymerisierend	weniger polymerisierend

2. Kapitel. Vergleich der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Doppelbindungen.

Die verschiedenen ungesättigten Verbindungen lagern sich an Diphenylketen, das in dieser Richtung am eingehendsten untersucht worden ist, nicht mit gleicher Geschwindigkeit an. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Doppelbindungen lassen sich am klarsten erkennen, wenn man die Reaktionsfähigkeit verschiedener Doppelbindungen mit gleichen Substituenten untereinander vergleicht.

	Farbe	Geschwindigkeit der Anlagerung an Diphenylketen
$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$	farblos	} gering
$(C_6H_5)_2C{=}O$	farblos	
$(C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5$	schwach gelb	sehr groß
$(C_6H_5)_2C{=}S$	blau	groß
$C_6H_5N{=}NC_6H_5$	orange	mäßig
$C_6H_5N{=}O$	grün	groß

Das Ergebnis ist auch hier, daß die farbigen Verbindungen reaktionsfähiger sind, als die farblosen. Von den verschiedenen Doppelbindungen sind also die stärker chromophoren Gruppen die ungesättigteren. Dieses Resultat zeigt sich auch bei vielen sonstigen Beobachtungen: so sind die Schiffschen Basen und die Thioketone allgemein reaktionsfähiger als die entsprechend gebauten Ketone, und ebenso setzt sich Nitrosobenzol leichter um als Benzophenon.

Völlig trifft der Zusammenhang in obiger Reihe allerdings nicht zu; denn das schwach farbige Benzophenonanilin ist viel reaktionsfähiger als das stärker farbige Thiobenzophenon, besonders aber als Azobenzol.

Vergleicht man endlich das Additionsvermögen der obigen Verbindungen gegen andere Körper, so ergibt sich in vielen Fällen überhaupt kein Zusammenhang mehr zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit. So

wird z. B. nur das Diphenyläthylen leicht autoxydiert [1]), — die anderen Doppelbindungen lagern dagegen das Sauerstoffmolekül nicht an, also hier ist die am schwächsten chromophore Gruppe die reaktionsfähigste. In den letzten Fällen werden aber Affinitätseinflüsse von maßgebender Bedeutung für den Reaktionsverlauf sein, und nicht nur der ungesättigte Zustand allein [2]).

3. Kapitel. Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen.

Der Einfluß von Substituenten auf die Doppelbindung wurde beim Carbonyl genauer bestimmt. Die C : N-Bindung [3]) eignet sich nicht zu diesem Zweck; die Schiffschen Basen reagieren zwar mit Diphenylketen wie mit Dimethylketen schon in verdünnter ätherischer Lösung sehr glatt, und man könnte also die Anlagerung dieser neutralen Körper dadurch feststellen, daß man das nach einer bestimmten Zeit unveränderte Keten mit Wasser in Säure überführt. Aber einige Schiffsche Basen sind gegen Wasser sehr empfindlich und werden dadurch gespalten, so z. B. das Acetophenonanilin. Das dabei entstehende Anilin kann dann mit dem Keten in Reaktion treten, und zwar sehr viel leichter als das Wasser. Will man also ein Keten bei Gegenwart einer solchen empfindlichen Schiffschen Base titrieren, so wird beim Schütteln mit Wasser nur ein Teil des Ketens in Säure übergeführt, ein anderer Teil entzieht sich infolge des Uebergangs in Säureanilid der Bestimmung.

$$(CH_3)_2C{=}CO + {C_6H_5 \atop CH_3}{>}C{=}NC_6H_5 + H_2O \rightarrow (CH_3)_2CHCONHC_6H_5 + {C_6H_5 \atop CH_3}{>}C{=}O$$

Da die entstehenden Säuren die Aufspaltung der Schiffschen Basen noch begünstigen, so wurde zur Ueberführung des Ketens nicht Wasser, sondern eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ norm. Barytlauge verwandt, aber auch hierdurch konnte der Uebelstand nicht völlig vermieden werden. Von einer genaueren Angabe der Ergebnisse wird deshalb hier abgesehen. Um aber zu zeigen, wie stark die Reaktionsfähigkeit der C=N-Bindung von den Substituenten beeinflußt wird, ist in folgender Tabelle nur das Verhalten einiger Schiffschen Basen gegen Dimethyl- und Diphenylketen gekennzeichnet:

[1]) Nach Messungen von Herrn Prodrom wird bei 130° nur das Diphenyläthylen autoxydiert, aber keine der anderen Verbindungen in obiger Tabelle, auffallenderweise auch nicht Nitrosobenzol.

[2]) Von Interesse dürfte ferner eine vergleichende Reduktion der verschiedenen Doppelbindungen sein.

[3]) Die Versuche wurden von Herrn Dr. L. Ruzicka u. Dr. P. Kober ausgeführt; vgl. P. Kober, Dissertation Straßburg 1909.

Schiffsche Base	Anlagerungsgeschwindigkeit an Dimethylketen	Diphenylketen[1])
$C_6H_5CH{=}CH(H){>}C{=}NC_6H_5$	sehr groß	sehr groß
$(C_6H_5)(C_6H_5){>}C{=}NC_6H_5$	sehr groß	sehr groß
$(C_6H_5)(CH_3){>}C{=}NC_6H_5$	sehr klein	—
$(C_6H_5)(Cl){>}C{=}NC_6H_5$ [2])	keine Reaktion	keine Reaktion
$(C_6H_5)(H){>}C{=}NC_6H_5$	groß	groß
$(CH_3)_2NC_6H_4(H){>}C{=}NC_6H_5$	sehr groß	—
$O{=}C{=}NC_6H_5$ [3])	keine Reaktion	[4]) keine Reaktion
$S{=}C{=}NC_6H_5$	keine Reaktion	keine Reaktion
$C_6H_5N{=}C{=}NC_6H_5$	keine Reaktion	keine Reaktion
$(C_6H_5)(H){>}C{=}NC_6H_4NO_2$	klein	—
$(C_6H_5)(H){>}C{=}NN{<}(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)$	keine Reaktion	keine Reaktion
$(C_6H_5)(H){>}C{=}NOCH_3$	keine Reaktion	keine Reaktion

Danach begünstigt die Cinnamenylgruppe, wie das Phenyl, ebenso die Einführung auxochromer Gruppen in das Phenyl die Reaktionsfähigkeit der C:N-Gruppe, während sie durch Einführung der antiauxochromen Nitrogruppe verringert wird, und bei direkter Bindung von auxochromen Gruppen an die C:N-Gruppe, also in den Oximäthern und Hydrazonen, verschwindet.

Carbonylverbindungen [5]) reagieren in der Kälte gar nicht, oder

[1]) Diphenylketen reagiert stets stärker als Dimethylketen, vgl. S. 101.

[2]) Die C=N-Bindung ist hier gerade so wenig reaktionsfähig, wie das C=O in den Säurechloriden; vgl. S. 107.

[3]) Phenylisocyanat lagert sich an Dimethylketen auch bei längerem Stehen nicht an. Der von E. Wedekind u. Weißwange als Anlagerungsprodukt beschriebene Körper (Ber. 39; 1645 [1906]) stellte sich nachträglich als Diphenylharnstoff heraus.

[4]) Mit Diphenylketen verbindet sich Phenylisocyanat dagegen, wie kürzlich von Herrn Ziwjan beobachtet wurde, beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

[5]) Die folgenden Untersuchungen wurden von Herrn Dr. N. Kon ausgeführt. Vgl. Staudinger u. N. Kon, Ann. 384; 38 [1911].

nur sehr langsam mit Diphenylketen; bei höherer Temperatur mehr oder weniger leicht unter Entwicklung von Kohlensäure. Durch Messen dieser Kohlensäure hat man ein einfaches Mittel an der Hand, den Verlauf der Reaktion bei jeder Verbindung zu beobachten. Man bringt zu diesem Zweck eine abgewogene Menge der Carbonylverbindung mit 1 Mol. Diphenylketen in Form von Diphenylketen-Chinolin bei konstanter Temperatur — 131° — (es wurde durch den Dampf von siedendem Aethylenbromid erhitzt) [1]) zur Reaktion, und fängt nach bestimmten Zeitintervallen die entwickelte Kohlensäure in titrierter Barytlösung auf. Man macht dabei allerdings die Voraussetzung, daß die Zersetzung der β-Lactone (II), der primären Anlagerungsprodukte, quantitativ und sehr schnell im Vergleich zu ihrer Bildung (I) erfolgt, denn nur dann kann durch das sekundäre Reaktionsprodukt, die Kohlensäure, der Verlauf der Anlagerung an das Carbonyl bestimmt werden.

$$\text{I} \quad R_2C{=}O + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\;\; | \\ R_2C{-}O \end{matrix}$$

$$\text{II} \quad \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{-}CO \\ | \quad\;\; | \\ R_2C{-}O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2C \\ \| \\ R_2C \end{matrix} + \begin{matrix} CO \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Auch diese Methode wird in ihrem Wert durch einen Fehler beeinträchtigt; das Keten-Chinolin polymerisiert sich schon langsam bei 131°. Die Carbonylverbindungen zeigen aber meist untereinander eine so verschiedene Reaktionsfähigkeit, daß jener Fehler im Vergleich zu diesen Unterschieden in der Regel nicht ins Gewicht fällt. Allerdings kann durch Anwesenheit von gewissen carbonylhaltigen Verbindungen diese Polymerisation eine starke Beschleunigung erfahren, so daß dann die Methode unbrauchbar wird.

1. Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten.

Um die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls gegen Diphenylketen in den wichtigsten Gruppen von Carbonylverbindungen, in Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten kennen zu lernen, ist eine größere Reihe dieser Körper mit dem Keten zur Reaktion gebracht worden. Die Menge des nach einer Stunde umgesetzten Ketens ist zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Körper in der nebenstehenden Tabelle angegeben:

[1]) Die hohe Temperatur ist notwendig, weil sie über dem Schmelzpunkt des Diphenylketen-Chinolins liegen muß.

I	Umsatz in der ersten Stunde %	II	Umsatz in der ersten Stunde %
$C_6H_5CO-CH=CHC_6H_5$	31,4	$CH_3OC_6H_4CO-CH=CHC_6H_5$	32,2
C_6H_5CO-H	8,8	$CH_3OC_6H_4CO-H$	17,8
C_6H_5CO-CN	2,2	—	—
$C_6H_5CO-C_6H_5$	1,4	$CH_3OC_6H_4CO-C_6H_5$	4,2
$C_6H_5CO-CH_3$	2,2	$CH_3OC_6H_4CO-CH_3$	4,9
$C_6H_5CO-N(CH_3)_2$	2,5	$CH_3OC_6H_4CO-N(CH_3)_2$	2,5
$C_6H_5CO-OCH_3$	0,2	$CH_3OC_6H_4CO-OCH_3$	1,1
C_6H_5CO-Cl	0,2	$CH_3OC_6H_4CO-Cl$	0,2

III	Umsatz in der ersten Stunde %	IV	Umsatz in der ersten Stunde %
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-CH=CHC_6H_5$	52,3	$C_6H_5CH=CHCO-CH=CHC_6H_5$	69,0
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-H$	58,0	$C_6H_5CH=CHCO-H$	38,3
—	—	$C_6H_5CH=CHCO-CN$	52,6
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-C_6H_5$	37,8	$C_6H_5CH=CHCO-C_6H_5$	31,4
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-CH_3$	11,4	$C_6H_5CH=CHCO-CH_3$	16,3
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-N(CH_3)_2$	12,2	$C_6H_5CH=CHCO-N(CH_3)_2$	11,4
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-OCH_3$	4,0	$C_6H_5CH=CHCO-OCH_3$	1,3
$(CH_3)_2NC_6H_4CO-Cl$	1,6	$C_6H_5CH=CHCO-Cl$	4,0

Bei diesen Verbindungen ist das Carbonyl je nach den Substituenten ganz verschieden reaktionsfähig; aber bei den vier untersuchten Gruppen beeinflussen gleiche Substituenten die Reaktionsfähigkeit in annähernd gleicher Weise. Am reaktionsfähigsten ist das Carbonyl gegen Diphenylketen bei Nachbarschaft der Cinnamenylgruppe[1]), es folgen die Aldehyde[2]), dann die Ketone. *Die Säurederivate* endlich haben ein *wenig reaktionsfähiges Carbonyl*; am reaktionsträgsten ist es bei den Säureestern und -chloriden. Auffallenderweise verhalten sich die Säurecyanide in bezug auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht wie Säurederivate, sondern eher wie ungesättigte Ketone.

Die Ergebnisse stimmen zum Teil mit den allgemein gemachten Erfahrungen überein; so zeigen die Säurederivate auch sonst die Carbonylreaktionen am wenigsten ausgeprägt, die Aldehyde sind auch sonst reaktionsfähiger als die Ketone.

Ferner lassen die Versuche erkennen, daß auch hier ein Zu-

[1]) Ebenso wirkt die Cinnamenylgruppe auf —C=N-Gruppe vgl. S. 105.

[2]) Benzylidenanilin ist dagegen weniger additionsfähig als Benzophenonanilin.

sammenhang zwischen der Farbe der Verbindung und dem ungesättigten Zustand ihrer chromophoren Gruppe besteht. Bei den farbigen α-ungesättigten Ketonen ist das Carbonyl ungesättigt im Vergleich zu den farblosen Säurederivaten.

Auffallend war nur die geringe Reaktionsfähigkeit der aliphatisch substituierten Ketone im Gegensatz zu den aromatisch substituierten, aber auch bei anderen aliphatischen Ketonen, wie z. B. Dibenzylketon, Kampfer, Acetessigester zeigte sich dieselbe Erscheinung. Bei allen diesen Verbindungen jedoch, bei denen die Carbonylgruppe einem gesättigten aliphatischen Rest wie einer CH_3-Gruppe oder CHR_2-Gruppe benachbart ist, sind nach der Methode keine zuverlässigen Resultate über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zu erhalten, weil solche Verbindungen, wie z. B. Acetophenon, auf Keten stark polymerisierend wirken.

2. Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in ungesättigten Ketonen.

Bei der Untersuchung der Reaktionen der α-ungesättigten Ketone hat sich fast allgemein ergeben, daß diese Verbindungen keine typischen Carbonylreaktionen zeigen, sondern daß die Ketonreagenzien an die Aethylenbindung angelagert werden [1]), ein Verhalten, das sich auf Grund der Thieleschen Theorie durch primäre Addition in 1,4-Stellung leicht erklären läßt [2]).

$$RCH{=}CH\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}O + HR_1 \rightarrow \underset{R_1}{\underset{|}{RCH}}{-}CH{=}\overset{R}{\overset{|}{C}}{-}OH \rightarrow \underset{R_1}{\underset{|}{RCH}}{-}CH_2{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}O$$

Es ist deshalb auffallend, daß diese Verbindungen so besonders leicht an der C=O-Gruppe mit Diphenylketen reagieren. Das Verhalten der ungesättigten Ketone wird verständlich, wenn man andere Körper mit konjugierten oder gekreuzten Doppelbindungen mit ihnen vergleicht. Allgemein sind nämlich Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen reaktionsfähiger, also ungesättigter, als die entsprechend gebauten Körper mit nur einer Doppelbindung, und eine noch größere Reaktionsfähigkeit weisen die Körper mit einem System von gekreuzten Doppelbindungen auf [3]).

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in Meyer-Jacobsons Lehrbuch, 2. Aufl., I. Bd. I, 1055. Ferner: Harries, Ann. 330; 185 [1904]; Vorländer u. Mumme, Ber. 36; 1470 [1903], Vorländer, Ann. 341; 8 [1905].

[2]) J. Thiele, Ann. 306; 157 [1899].

[3]) Vgl. Staudinger u. Kon, Ann. 384; 55 [1911].

Farblos wenig ungesättigt	zum Teil farbig ungesättigt	stark farbig sehr ungesättigt
$CH_2{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert \\ CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}CH_2$
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}O$	$\begin{matrix}O{=}C{-}C{=}O\\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_3O{=}C\\ {>}{=}{<} \\ CH_3O{=}C\end{matrix}{>}C{=}O$
		$\begin{matrix}C_2H_5OO{=}C\\ {>}{=}{<} \\ C_2H_5OO{=}C\end{matrix}{>}C{=}O$
$C_6H_5CH{=}O$	$C_6H_5CH{=}CHC{=}OC_6H_5$	$\begin{matrix}C_6H_5CH{=}CH\\C_6H_5CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}O$
		$O{=}C{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}O$
$C_6H_5CH{=}NC_6H_5$	$C_6H_5CH{=}CHCH{=}NC_6H_5$	

Diese größere Reaktionsfähigkeit kann man auch hier wieder durch die Annahme größerer Partialvalenzen erklären, derart, daß die Partialvalenzen, die nach Thiele bei einem konjugierten System an den mittleren Kohlenstoffatomen verschwunden sind, an den Enden in verstärktem Maße auftreten. Demnach wäre ein konjugiertes System nicht so zu formulieren:

$$R{=}C{-}C{=}R$$

sondern folgendermaßen:

$$R{=}C{-}C{=}R$$

im Vergleich zur einfachen Doppelbindung:

$$C{=}C \qquad C{=}R$$

Entsprechend kommt man dazu, bei dem gekreuzten System an dem einen Atom ganz besonders ausgeprägte Partialvalenzen anzunehmen, es also folgendermaßen zu formulieren:

$$\begin{matrix}C{=}C\\C{=}C\end{matrix}{>}C{=}R$$

Mit diesem gegenseitigen Einfluß von zwei benachbarten Doppelbindungen steht dann weiter in Zusammenhang, daß Verbindungen mit konjugiertem System stärker farbig sind als die einfachen ungesättigten Verbindungen oder solche, bei denen die beiden ungesättigten Gruppen nicht im konjugierten System stehen, und daß weiter die Körper mit gekreuzter Doppelbindung am tiefsten farbig sind; daß also nach Kauffmanns Ausdrucksweise[1]) Häufung von Doppelbindungen die Farbe vertieft. Die chromophoren Gruppen in allen diesen Verbindungen rufen deshalb die stärkere Farbe hervor, weil sie infolge ihrer Stellung ungesättigter sind.

Ueberträgt man diese Hypothesen auf den vorliegenden Fall, so muß man dem Benzalacetophenon größere Partialvalenzen zuschreiben, als z. B. dem Benzophenon:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C{=}O \\ \vdots \;\; \vdots \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{r} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH{=}CH{-}C{=}O \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \end{array}$$

Wenn auch nach dieser Formulierung das erste und vierte Kohlenstoffatom zu einer Addition ganz besonders befähigt sind, so kann man daraus noch nicht schließen, daß tatsächlich die Anlagerung immer in 1,4-Stellung eintritt[2]), sondern durch die Formulierung soll nur ausgedrückt werden, daß das ungesättigte Keton sehr viel reaktionsfähiger ist, als die gesättigte Carbonylverbindung.

Mit Diphenylketen tritt nun beim Benzalacetophenon neben einer im Vergleich zum Benzophenon verstärkten Addition in 1,2-Stellung, also unter β-Lactonbildung, auch eine solche in 1,4-Stellung unter δ-Laktonbildung ein, und zwar ist die letztere Reaktion die vorherrschende.

Beim Dibenzalaceton dagegen ist die Carbonylgruppe wegen der besonders großen Partialvalenz des Sauerstoffs bei Additionen ganz besonders begünstigt, so daß hier hauptsächlich β-Lactonbildung eintritt.

[1]) Vgl. H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, Ahrenssche Sammlung, IX. Band.

[2]) Vorläufig läßt sich nicht voraussehen, ob die Addition in 1:4- oder in 1:2-Stellung eintritt; vgl. darüber Thiele, Ann. 311; 248 [1900]. Eine Addition in 1:2- bzw. 3:4-Stellung an ein konjugiertes System wäre so zu verstehen, daß die Addition nicht gleichzeitig an zwei Stellen erfolgt, sondern daß durch eine primäre Addition in 1-, resp. 4-Stellung das System verändert wird. Nach Straus, Ber. 42; 2872 [1909] soll 1:4-Addition nur dann eintreten, wenn Atome addiert werden; vgl. aber die Addition von Natriummalonester an Sorbinester, resp. Cinnamenylacrylsäureester. Vorländer, Ann. 345; 206, 217, 227 [1906].

	Größe der Addition in 1:2-Stellung (am C=O) in Proz.	Größe der Addition in 1:4-Stellung (δ-Lactonbildung) in Proz.
$\begin{matrix}C_6H_5CH=CH\\C_6H_5\end{matrix}\!>C=O$	37	63
$\begin{matrix}C_6H_5CH=CH\\C_6H_5CH=CH\end{matrix}\!>C=O$	71	29

Die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in α-ungesättigten Ketonen gegen Diphenylketen ist übrigens in hohem Maße von den Substituenten in α- und β-Stellung abhängig. Von den β-substituierten Verbindungen seien folgende Körper angeführt:

	Umsatz in der ersten Stunde %		Umsatz in der ersten Stunde %
$C_6H_5CH=CHC=OC_6H_5$	31,4	$(C_6H_5CH=CH)_2C=O$	69,0
$CH_3CH=CHC=OC_6H_5$	12,4	$[(CH_3)_2C=CH]_2C=O$	6,5
$CCl_3CH=CHC=OC_6H_5$	9,2	$(COOCH_3CH=CH)_2C=O$ [1]	35,7

Von α-substituierten Verbindungen wurden folgende drei Derivate des Benzocycloheptadiens [2]) geprüft:

	Umsatz in der ersten Stunde %
$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\!>C=O$	88,2
$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH=C(CH_3)\end{matrix}\!>C=O$	44,4
$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=C(C_6H_5)\\CH=C(C_6H_5)\end{matrix}\!>C=O$	7,1

Die geringe Reaktionsfähigkeit einiger Verbindungen in den obigen Tabellen ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß bei ihnen haupt-

[1]) Straus, Ber. 37; 3298 [1904].
[2]) Thiele und Weitz, Ann. 377; 1 [1910].

sächlich Anlagerung des Ketens in 1,4-Stellung erfolgt, sondern, nach dem Reaktionsverlauf zu schließen, sind die Verbindungen überhaupt wenig additionsfähig, und zwar kann man bei der α-phenylsubstituierten Verbindung in Uebereinstimmung mit Auwers Untersuchungen[1]) annehmen, daß das konjugierte System durch diese Substitution seine besonderen Eigenschaften verloren hat, und infolgedessen in seinem Verhalten Körpern mit normalen Doppelbindungen gleicht:

$$R_2C{=}C(H){-}C(R){=}O \qquad R_2C{=}C(C_6H_5){-}C(R){=}O$$

3. Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in α-Diketonen und α-Ketonsäureestern.

Als Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung sind auch die α-Diketone resp. die α-Ketonsäureester aufzufassen. Sie müßten also nach den Hypothesen über das konjugierte System und als farbige Verbindungen reaktionsfähiger gegen Diphenylketen sein, als die entsprechenden einfachen Carbonylverbindungen. Es ist dies auch tatsächlich der Fall:

	Umsatz in der ersten Stunde %		Umsatz in der ersten Stunde %
$C_6H_5COC_6H_5$	1,4	$C_6H_5COCOC_6H_5$	6,4
$CH_3OC_6H_4COC_6H_4OCH_3$	6,6	$CH_3OC_6H_4COCOC_6H_4OCH_3$	37,0
$(CH_3)_2NC_6H_4COC_6H_4N(CH_3)_2$	49,6	$(CH_3)_2NC_6H_4COCOC_6H_4N(CH_3)_2$	70,0

Reaktionsfähig ist ferner das Carbonyl im Benzoylameisensäureester und im Oxomalonester, welch letzterer ja ein gekreuztes System von Doppelbindungen enthält.

	Umsatz in der ersten Stunde %
$C_6H_5C{=}OCOOC_2H_5$	18
$(CH_3)_2NC_6H_4C{=}OCOOC_2H_5$	41
$C{=}O\langle{}^{C=OOC_2H_5}_{C=OOC_2H_5}$	22

[1]) Auwers, Roth u. Eisenlohr, Ann. 373; 267 [1910]. Auwers u. Eisenlohr, Ber. 43; 806 [1910].

4. Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in Chinonen[1]) und Pyronderivaten.

Wie schon früher erwähnt, verhalten sich die Chinone gegenüber Diphenylketen wie ungesättigte Ketone, und zwar ist bei ihnen das Carbonyl ganz besonders reaktionsfähig. Es war dies anfangs auffallend, da nach Thieles Theorie beim Chinon am Carbonylkohlenstoff keine Partialvalenzen mehr vorhanden sind[2]).

Dibenzalaceton   Chinon.

Aber auch hier ist, wie beim Dibenzalaceton, das Carbonyl infolge der großen Partialvalenzen am Sauerstoff ganz besonders zu Additionen begünstigt, so daß als Hauptreaktion nur Anlagerung am Carbonyl, also β-Lactonbildung eintritt; ein δ-Lacton wurde noch nicht beobachtet.

Das Verhalten der verschiedenen Chinone gegen Diphenylketen interessierte deshalb besonders, weil schon von anderer Seite Versuche in ähnlichem Sinne vorgenommen worden waren. So hatte Kehrmann[3]) beobachtet, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe gegen Hydroxylamin durch CH_3-Substitution, besonders aber durch Chlorsubstitution verringert wird, daß sie immer noch eintreten kann, wenn eine CH-Gruppe vorhanden ist, daß sie aber unterbleibt, wenn alle Wasserstoffatome substituiert sind. Kehrmann erklärte diese Gesetzmäßigkeit durch eine sterische Hinderung, die die Substituenten auf die Carbonylgruppe ausüben; ebenso wird die Chinhydronbildung durch Einführung von Chloratomen in die Chinone erschwert oder, wie beim Tri- oder Tetrachlorchinon ganz verhindert[4]).

Gleiche Beobachtungen wurden bei der Anlagerung von Diphenylketen an Chinone gemacht, und ein Teil der Versuche ist schon geschildert[5]).

---

[1]) Staudinger u. St. Bereza, Ann. 380; S. 243 [1911].
[2]) Thiele, Ann. 306; 87 [1899].
[3]) Kehrmann, Journ. f. prakt. Ch. 40; 257 [1889]. Ber. 21; 3315 [1888].
[4]) Kurt H. Meyer, Ber. 41; 2568 [1908]. Vgl. H. Haakh, Ber. 42; 4594 [1909] und M. M. Richter, Ber. 43; 3603 [1910].
[5]) Vgl. S. 66.

Diese Resultate kann man, wie auch die Kehrmannschen, statt durch die Annahme der sterischen Hinderung dadurch erklären, daß man bei den nicht reaktionsfähigen Chinonen, dem Chloranil und Anthrachinon geringere Partialvalenzen annimmt, als im einfachen Chinon. Im Chloranil hat nämlich die Aethylenbindung durch die Chlorsubstitution ihre ungesättigte Natur verloren [1]), und wirkt deshalb weniger auf das Carbonyl, als die nicht substituierte Aethylenbindung des einfachen Chinons. Ebenso ist beim Anthrachinon die Reaktionsfähigkeit der Aethylenbindung durch Einfügung in den Benzolkern und damit auch ihre Wirkung auf das Carbonyl aufgehoben.

Auch hier wurden Versuche ausgeführt, den Unterschied in dem ungesättigten Zustand des Carbonyls in den verschiedenen Verbindungen genauer festzustellen, indem man das betreffende Chinon bei höherer Temperatur mit Diphenylketen-Chinolin zur Reaktion brachte und die entwickelte Kohlensäuremenge maß. Die bei den verschiedenen Chinonen erhaltenen Resultate stimmten mit den obigen Annahmen gut überein; sie verlieren aber an Beweiskraft, da, wie die zweite Spalte der Tabelle zeigt, die β-Lactone unter den Bedingungen der Messungen nicht quantitativ Kohlensäure verlieren und so die Voraussetzung, unter denen die Messungen nur maßgebend sind, hier nicht zutrifft.

	Anlagerung von 2 Mol. Keten an 1 Mol. Chinon in einer Stunde %	Zersetzung der β-Lactone in einer Stunde %
Chinon	70	98
Toluchinon	72	94
Xylochinon	50	48
Monochlorchinon	27	90
p-Dichlorchinon	17	10
m-Dichlorchinon	14	49
Trichlorchinon	6	0
Tetrachlorchinon	3	—
Naphtochinon	72	88
Anthrachinon	2	—

Da nach Stobbe [2]) heterocyclische Verbindungen mit chromophorer Gruppe sich von analog gebauten carbocyclischen Körpern durch eine viel geringere Färbung unterscheiden, so interessierte es, das farbige Chinon mit dem heterocyclischen farblosen Pyron in bezug auf die ungesättigte Natur des Carbonyls zu vergleichen:

[1]) Vgl. die Messungen von K. Hoffmann u. H. Kimmreuther, Ber. 42; 4481 [1909].

[2]) Ann. 349; 333 [1906].

	Umsatz in der ersten Stunde %
Chinon	70
Pyron	30
Dimethylpyron . .	5

Nach den Resultaten verringert der Heteroringschluß also die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls, und man kann die Aufhellung der Farbe auch hier mit dem relativ gesättigteren Zustand der chromophoren Gruppe in Zusammenhang bringen.

Isocyclische Verbindungen sind dagegen nach Vorländer[1]) reaktionsfähiger als analog zusammengesetzte offenkettige; und diese Verbindungen sind auch stärker farbig. Entsprechend addiert das gelbe isocyclische Fluorenon Diphenylketen viel leichter, als das Benzophenon, das man in diesem Zusammenhang als offenkettige Verbindungen betrachten kann.

	Umsatz mit Diphenylketen bei 131° in der ersten Stunde %
$(C_6H_5)_2C{=}O$	1,4
$(C_6H_4)_2C{=}O$	11,7

5. Wirkung von auxochromen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls.

Die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde und Ketone gegen Diphenylketen wird durch Einführung von auxochromen Gruppen wesentlich gesteigert, und zwar hat die stark auxochrome Dimethylamidogruppe einen viel bedeutenderen Einfluß als das schwach auxochrome Methoxyl[2])[3]).

Es zeigt dies ein Vergleich der entsprechenden Verbindungen auf den Tabellen 1, 2 und 3 auf Seite 107. Auch eine Reihe anderer Ketone, deren verschiedene Reaktionsfähigkeit durch Kurven dargestellt ist, liefern eine Bestätigung (vgl. Fig. 4).

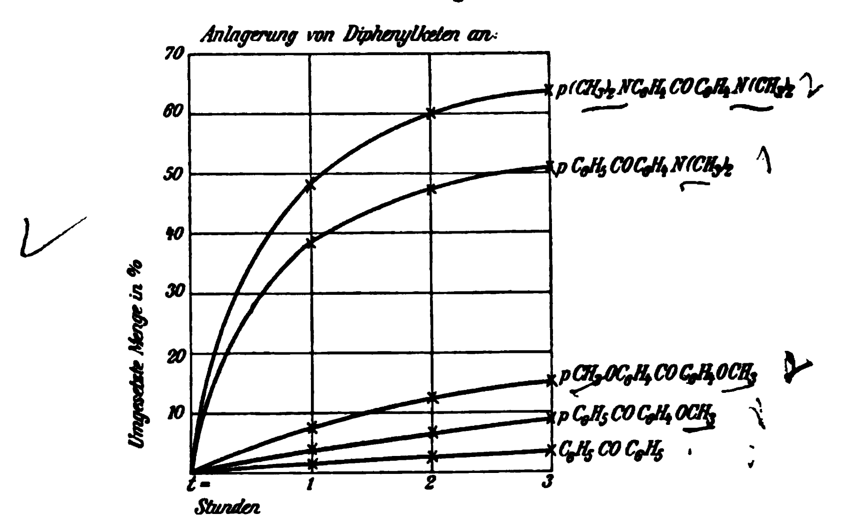
[1]) D. Vorländer, Ber. 29; 1836 [1896]. Ueber die Natur der Radikale: Ann. 320; 99.

[2]) Vgl. H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. Ahrenssche Sammlung, IX. Bd. und Die Auxochrome, ebenda XII. Bd.

[3]) Der Einfluß der NH_2 oder OH konnte nicht geprüft werden, vgl. Ann. 384, S. 62.

Die auxochromen Einflüsse machen sich allgemein in o-Stellung am stärksten, in m-Stellung am schwächsten geltend. Entsprechend sind die o-substituierten Verbindungen gegen Diphenylketen am reaktions-

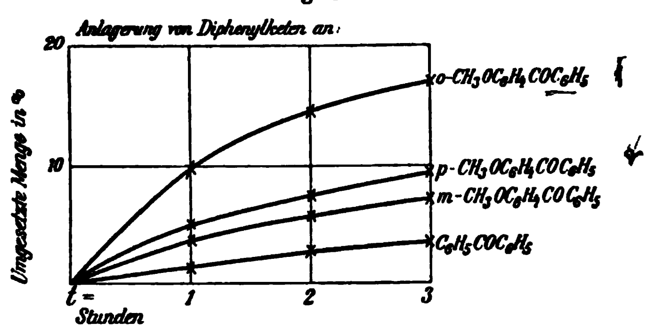

Fig. 4.



fähigsten, die m-substituierten unterscheiden sich dagegen nur wenig von den nicht substituierten Verbindungen (vgl. Fig. 5).

Weiter sollte durch Einführung von antiauxochromen Gruppen die besondere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls gegen Diphenylketen auf-

Fig. 5.

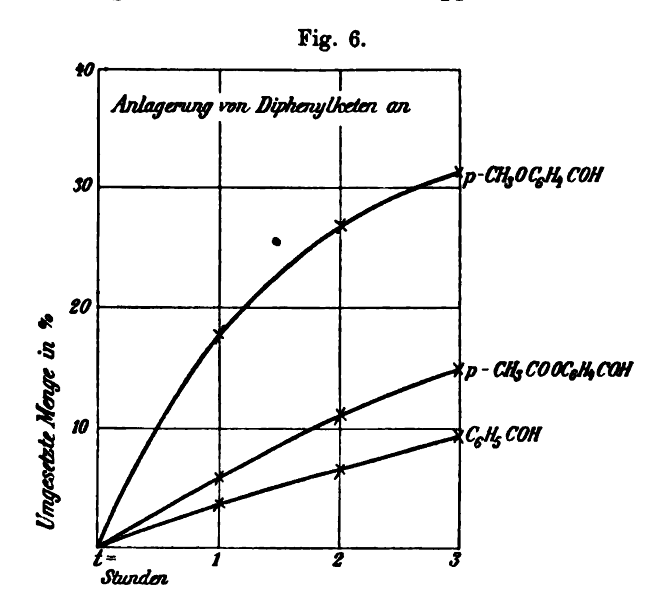


hören. Bei der Nitrogruppe läßt sich dies nicht prüfen, weil z. B. beim Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzophenon sich die Nitrogruppe sehr lebhaft mit dem Keten umsetzt. Antiauxochrom wirkt aber ebenfalls die Einführung eines Säurerestes in die Amido- oder Hydroxylgruppe, und entsprechend zusammengesetzte Verbindungen zeigen auch eine geringe Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe gegen Keten (vgl. Fig. 6).

Chlor, Phenyl und Methyl verändern die Eigenschaften von aromatischen Körpern nur wenig, und es erfährt auch die Reaktionsfähigkeit gegenüber Diphenylketen in aromatischen Aldehyden und Ketonen eine nur unwesentliche Veränderung durch diese Substituenten.

Diese Wirkung, die die auxochromen Gruppen auf das Carbonyl aus-

Fig. 6.



üben, läßt sich auch hier wieder durch ein verstärktes Auftreten der Partialvalenzen ausdrücken[1]: z. B.

$$(C_6H_5)_2C{=}O \qquad [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}O$$

Die Vertiefung der Farbe bei Einführung der auxochromen Gruppen kann dann auf den ungesättigteren Zustand des Carbonyls zurückgeführt werden.

Auch auf andere Doppelbindungen wirken auxochrome Gruppen in der gleichen Weise: so ist z. B. gegen Diphenylketen

Dimethylamidobenzilidenanilin reaktionsfähiger als Benzilidenanilin,
Nitrosodimethylanilin „ „ Nitrosobenzol,

Bekanntlich macht sich der eigentümliche Einfluß von auxochromen Gruppen — z. B. auf die Vertiefung der Farbe — nur bei ihrer Substitution in aromatischen Verbindungen geltend, nicht dagegen bei direkter Bindung

[1]) Auch gegen Oxalylchlorid sind die dimethylamidosubstituierten C=O-Verbindungen reaktionsfähiger als die nicht substituierten. Staudinger, Ber. 42; 3968 [1909].

von Auxochromen und Chromophoren. In gleicher Weise äußert sich der Einfluß von Auxochromen auf die Carbonylgruppe in bezug auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber Diphenylketen.

	Umsatz in der ersten Stunde %		Umsatz in der ersten Stunde %
$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C=O$	49,6	$\begin{matrix}CH_3OC_6H_4\\CH_3OC_6H_4\end{matrix}>C=O$	6,6
$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2N\end{matrix}>C=O$	12,2	$\begin{matrix}CH_3OC_6H_4\\CH_3O\end{matrix}>C=O$	1,1
$\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}>C=O$	3,4	$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C=O$	0,4

Dieselbe Erfahrung wurde auch bei der Nitrosogruppe gemacht: das stark farbige Nitrosodimethylanilin ist im Gegensatz zu den schwach gefärbten Nitrosaminen sehr ungesättigt. Die Nitrosamine sind danach also mit den Säureamiden zu vergleichen.

Weiter erklärt sich auch die Beobachtung, daß der Benzylidenoximäther und das Benzylidenbenzylphenylhydrazon im Gegensatz zum Benzylidenanilin sich nicht mit Diphenylketen und Dimethylketen verbinden.

Chromophore gebunden an:	C_6H_5	NR_2	OR
Farbe:	farbig	fast oder völlig farblos	farblos
Zustand der Chromophoren:	ungesättigt	gesättigt [1])	gesättigt [1])
N=O	$C_6H_5N=O$	$R_2NN=O$	RON=O
C=N	$C_6H_5CH=NC_6H_5$	$C_6H_5CH=NNR_2$	$C_6H_5CH=NOR$
	$\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5C=NC_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}NR_2\\|\\C_6H_5C=NC_6H_5\end{matrix}$	—
$\begin{matrix}\;|\quad|\\O=C-C=O\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_5C_6H_5\\|\quad|\\O=C-C=O\end{matrix}$	$\begin{matrix}NR_2NR_2\\|\quad|\\O=C-C=O\end{matrix}$	$\begin{matrix}RO\;\;OR\\|\quad|\\O=C-C=O\end{matrix}$
N=N	$C_6H_5N=NC_6H_5$	$R_2NN=NNR_2$	—
C=S	$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=S$	$\begin{matrix}R_2N\\R_2N\end{matrix}>C=S$	$\begin{matrix}RO\\RO\end{matrix}>C=S$

[1]) Die Verbindungen dieser Gruppen sind noch nicht alle gegen Diphenylketen geprüft.

Vorstehende Tabelle zeigt noch einmal bei einer größeren Anzahl von Körpern den Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand der chromophoren Gruppen.

6. Wirkung von auxochromen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit von ungesättigten Ketonen.

Scheinbar ganz anders als auf gesättigte Ketone wirken auxochrome Gruppen auf ungesättigte Ketone ein.

Läßt man Dianisalaceton mit Diphenylketen reagieren, so entwickelt sich weniger Kohlensäure, als beim Dibenzalaceton und noch weniger beim Tetramethyldiamidodibenzalaceton. Hier schwächt also scheinbar die Methoxygruppe, hauptsächlich aber die Dimethylamidogruppe die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls:

	Umsatz des Carbonyls in der ersten Stunde %
$(C_6H_5CH{=}CH)_2C{=}O$	69,0
$(CH_3OC_6H_4CH{=}CH)_2C{=}O$	56,0
$[(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CH]_2C{=}O$	35,4

Dieses Resultat ist sehr auffallend, weil es mit den sonst beobachteten Tatsachen in Widerspruch steht[1]. Es läßt sich aber dadurch erklären, daß das Diphenylketen außer mit der Carbonylgruppe auch noch in 1:4-Stellung unter δ-Lactonbildung in Reaktion tritt. Die Menge des Ketens, die mit dem Carbonyl reagiert, hängt also nicht nur von dessen Reaktionsfähigkeit, sondern hauptsächlich auch davon ab, wie schnell sich das δ-Lacton bildet.

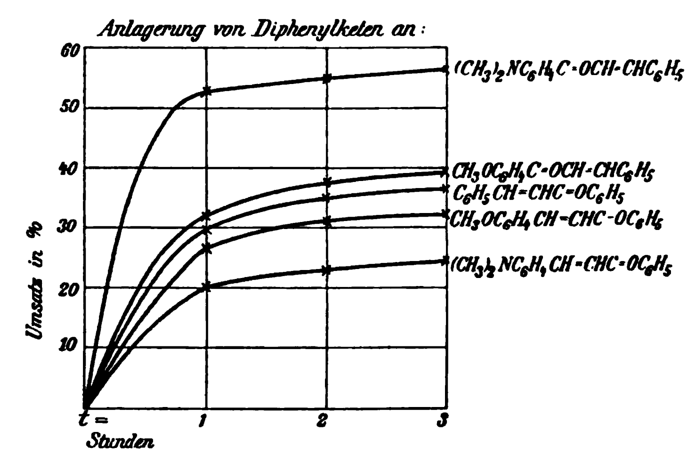
Nimmt man nun an, daß die auxochrome Gruppe in erster Linie auf die benachbarte Aethylenbindung wirkt und deren ungesättigten Zustand erhöht, so ist es erklärlich, daß die methoxy- und die dimethylamidosubstituierte Verbindung das Keten schneller in 1:4-Stellung anlagert, und aus diesem Grunde die scheinbar geringere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zeigt als die nicht substituierte Verbindung. Auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls können aus diesen Versuchen natürlich keine Schlüsse gezogen werden.

[1] Tatsächlich ist das Carbonyl im Dianisalaceton weit reaktionsfähiger als das im Dibenzalaceton; vgl. Straus u. Ecker, Ber. 39; 2977 [1906]. Straus, Hüssy u. Lutz, Ann. 374; 40 [1910] u. Staudinger, Ber. 42; 3966 [1909].

Daß diese Auffassung richtig ist, ließ sich beim Benzalacetophenon nachweisen, und zwar durch die Untersuchung folgender Ketone:



Fig. 7.



Entsprechend der obigen Annahme ergibt sich aus den Kurven, daß die Ketone, bei denen das der Aethylenbindung benachbarte Phenyl substituiert ist, schwächer an der Carbonylgruppe reagieren, als Benzalacetophenon und umgekehrt die anderen beiden stärker. Man beobachtet ferner in beiden Fällen, daß die stark auxochrome Dimethylamidogruppe einen größeren Einfluß hat, als das schwach auxochrome Methoxyl.

IV. Teil.

Beziehung von Ketenen zu anderen Körperklassen.

1. Kapitel. Vergleich von Ketenen und Körpern mit Zwillingsdoppelbindung.

Von den Körpern mit Zwillingsdoppelbindung [1]), zu denen die Ketene gehören, ist eine große Anzahl bekannt; folgende sind die wichtigsten:

O=C=O	Kohlendioxyd	S=C=O	Kohlenoxysulfid
S=C=S	Schwefelkohlenstoff	RN=C=O	Isocyanate
$R_2C=C=CR_2$	Allene	RN=C=S	Senföle
RN=C=NR	Carbodiimidderivate	$R_2C=C=O$	Ketene.

Alle diese Verbindungen zeigen, sowohl, was ihre Darstellung anbelangt, als auch in bezug auf ihre Reaktionen, sehr viel Aehnlichkeit miteinander. Die Allene sind allerdings noch wenig bekannt und wenig untersucht [2]). Die Ketene nehmen nur dadurch eine besondere Stellung unter diesen Verbindungen ein, daß sie weitaus die größte Reaktionsfähigkeit zeigen; und damit hängt auch zusammen, daß sie am schwierigsten zugänglich sind.

Um die Beziehungen in den Darstellungsmethoden aller Körper mit Zwillingsdoppelbindung zu zeigen, sei auf folgendes hingewiesen: Im ersten Kapitel wurde beschrieben, daß die Ketene durch Abspaltungsreaktionen aus Säuren, resp. Säurederivaten entstehen können. Durch ähnliche Abspaltungen bilden sich überhaupt sehr leicht Körper mit Zwillingsdoppelbindung.

Die Bildung des Kohlendioxyds aus Kohlensäure, wie die der Isocyanate aus den Urethanen stellt also eine ganz ähnliche Reaktion dar, wie die Entstehung des Kohlensuboxyds aus Malonsäure oder Malonester [3]).

[1]) Nach Thieles Vorschlag Ann. **306**; 88 [1899]. Brühl, Ber. **40**; 1157 [1907] schlägt die Bezeichnung kumulierte Doppelbindung vor.

[2]) Das Tetraphenylallen scheint nach den Untersuchungen von D. Vorländer u. C. Siebert, Ber. **39**, 1024 [1906] ein recht reaktionsfähiger Körper zu sein.

[3]) O. Diels u. B. Wolf, Ber. **39**; 689 [1906].

$$\begin{array}{l} O{=}C{=}OH \\ \quad | \\ \quad OH \end{array} \rightarrow O{=}C{=}O + H_2O$$

$$\begin{array}{l} O{=}C{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad OC_2H_5 \end{array} \rightarrow O{=}C{=}NC_6H_5 + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} O{=}C{-}CH_2{-}C{=}O \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad OH \qquad OH \end{array} \rightarrow O{=}C{=}C{=}C{=}O + 2\,H_2O$$

Die anderen Körper mit Zwillingsdoppelbindung können sich in ganz ähnlicher Weise bilden, wie noch folgende bekannte Beispiele zeigen sollen:

$$\begin{array}{l} S{=}C{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad NHC_6H_5 \end{array} \rightarrow S{=}C{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2$$

$$\begin{array}{l} O{=}C{-}SH \\ \quad | \\ \quad OC_2H_5 \end{array} \rightarrow O{=}C{=}S + C_2H_5OH$$

Dabei beobachtet man allgemein, daß die Körper mit Zwillingsdoppelbindung sich um so leichter bilden, je beständiger sie sind. So entsteht das Kohlendioxyd sehr leicht, viel schwerer die Senföle, noch schwerer die unbeständigen Isocyanate, und am schwierigsten sind die Ketene nach dieser Methode zugänglich.

Der einfachste und wichtigste Körper mit Zwillingsdoppelbindung, das Kohlendioxyd, bildet sich häufig durch Zersetzung von organischen Säuren. Auf einer ganz ähnlichen Spaltung beruht die Schmidlinsche Darstellung des einfachen Ketens aus Aceton:

$$\begin{array}{l} OHC{=}O \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} O{=}C{=}O \\ + CH_4 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C{=}O \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{=}C{=}O \\ + CH_4 \end{array}$$

Aus Säureaniliden, wie Acetanilid und Benzanilid, sollte sich analog Phenylisocyanat bilden. Die Säureanilide sind aber recht beständig [1]). Bei Zersetzung von Acetanilid bei höherer Temperatur ist die Bildung von Diphenylharnstoff [2]) beobachtet worden; ein Zeichen, daß auch hier eine ähnliche Spaltung vor sich gehen kann:

[1]) Versuche, diese Säureanilide dadurch in Phenylisocyanat überzuführen, daß man ihre verdünnten Dämpfe bei einem Vakuum von 15 mm über eine glühende Silberspirale leitete, hatten keinen Erfolg. Die Säureanilide destillieren bei schwacher Rotglut noch unverändert über, bei höherer Temperatur trat völlige Zersetzung ein. (Versuche von Herrn Dipl.-Ing. C. Endle.)

[2]) Nietzki, Ber. 10; 476.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH{-}C{=}O \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5N{=}C{=}O \\ + CH_4 \end{array}$$

Endlich sollten, wie die Dicarbonsäuren vom Typus der Malonsäure besonders zur Abspaltung von Kohlendioxyd neigen, so auch β-Ketonsäureester resp. β-Diketone leicht unter Bildung von Ketenen sich zersetzen. Die Bildung der Dehydracetsäure beim Erhitzen von Acetessigester könnte außer auf eine Abspaltung von Alkohol auch noch auf eine derartige Zersetzung zurückgeführt werden [1]).

$$\begin{array}{l} HOC{=}O \\ \;| \\ CH_2COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} O{=}C{=}O \\ + CH_3COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3C{=}O \\ \quad\;\; | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{=}C{=}O \\ + CH_3COOC_2H_5 \end{array}$$

Weiter können, wie die Ketene, so auch die anderen Körper mit Zwillingsdoppelbindung durch Spaltung von Vierringen entstehen [2]):

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}CO \\ |\quad\;\; | \\ O{=}C{-}O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (CH_3)_2C{=}C{=}O \\ + \\ O{=}C{=}O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{-}C(C_6H_5)_2 \\ |\quad\;\; | \\ O{=}C{-}NC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 \\ + \\ O{=}C{=}NC_6H_5 \end{array}$$

Endlich macht Schroeter in einer Arbeit über Umlagerungen darauf aufmerksam, daß die von ihm aufgefundene Bildung von Diphenylketen aus Diazodesoxybenzoin der Bildung der Isocyanate aus den Säureaziden an die Seite zu stellen ist [3]).

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C{=}N{\equiv}N\;{}^{4)} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C< + N_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{=}O$$

$$C_6H_5CO{-}N{=}N{\equiv}N\;{}^{4)} \rightarrow C_6H_5C{=}O{-}N< + N_2 \rightarrow C_6H_5{-}N{=}C{=}O$$

Die Analogie, die sich bei allen diesen Körpern in bezug auf ihre Darstellung geltend macht, findet sich auch in weitgehendem Maße in ihren Reaktionen. Allgemein addieren die Verbindungen Wasser, Alkohole, Amine derart, daß nur eine Doppelbindung in Reaktion tritt und verschwindet, während die andere intakt bleibt, also nach folgendem allgemeinen Schema:

[1]) Keten konnte allerdings beim hohen Erhitzen von Acetessigester nur in Spuren erhalten werden. Vgl. aber Anm. 4 auf S. 17.

[2]) Weitere Beispiele siehe S. 58.

[3]) Schroeter, Ber. 42; 2345 [1909].

[4]) Betreff der Formulierung vgl. J. Thiele, Ber. 44; 1127 [1911].

$$R{=}C{=}R + HX \rightarrow HR{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}{=}R$$

So beruht die Bildung der Kohlensäure aus Kohlendioxyd, die der Xanthogenate aus Schwefelkohlenstoff, ebenso der Harnstoffe aus den Isocyanaten auf ganz ähnlichen Additionen, wie die Bildung von Essigsäure resp. deren Derivaten aus den Ketenen.

$$O{=}C{=}O + H_2O \rightarrow HO{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}O$$

$$C_6H_5N{=}C{=}O + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH{-}\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}O$$

$$CH_2{=}C{=}O + H_2O \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}O$$

Nur machen sich auch hier wieder große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit geltend: Kohlendioxyd ist wenig reaktionsfähig und vermag nur Wasser und Ammoniak zu addieren, nicht aber Anilin, welches schon von dem etwas leichter reagierenden Schwefelkohlenstoff angelagert wird. Weit reaktionsfähiger sind die Isocyansäureester und die Derivate des Carbodiimids; es wird also hier, wie allgemein, durch Umwandlung einer C : O-Gruppe in eine C : NR-Gruppe die Reaktionsfähigkeit erhöht.

Die Ketene stehen speziell *den Isocyansäureestern* sehr nahe; nur unterscheidet sich die eine Gruppe, die Ketoketene, durch eine noch größere Additionsfähigkeit, und damit kann man wohl in Zusammenhang bringen — wie schon im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde —, daß gerade diese Ketene farbig sind im Gegensatz zu allen übrigen Körpern mit Zwillingsdoppelbindung. Von den farblosen Isocyanaten sollte man also erwarten, daß sie in ihrer Additionsfähigkeit den farblosen Aldoketenen gleichen, was sich auch vollständig bestätigt hat.

Daß sich das Phenylisocyanat von den Ketoketenen durch eine geringere Reaktionsfähigkeit unterscheidet, kann man durch folgenden Versuch feststellen. Schüttelt man eine ca. $^1/_{10}$ norm. ätherische Lösung sowohl von Phenylisocyanat wie von Diphenylketen mit Wasser, so verschwindet das Keten fast momentan, während Phenylisocyanat noch sehr lange am Geruch erkennbar ist.

Ferner sind die Isocyanate, gerade so wie die Aldoketene, nicht autoxydabel [1]) und können sich nicht an ungesättigte Körper unter

[1]) Auch bei 130° wird Phenylisocyanat nicht autoxydiert.

Bildung von Vierringen anlagern; addieren sich also nicht an die C:C-, C:N-, C:O-, N:O-Doppelbindung usw., bilden mit cyclischen Tertiärbasen, wie Chinolin und Pyridin, keine den Keten-Basen entsprechenden Produkte. Das Phenylisocyanat wenigstens zeigt bei tiefer Temperatur keine dieser Reaktionen.

Zum Unterschied aber von den Aldoketenen, die zu unbeständig sind, kann man mit dem beständigeren Phenylisocyanat auch bei höherer Temperatur Untersuchungen vornehmen, und unter diesen Bedingungen lagert sich das Phenylisocyanat an Doppelbindungen an.

So konnte es mit dem Dimethylamidobenzaldehyd und den Michlerschen Ketonverbindungen[1]), die eine besonders ungesättigte Carbonylgruppe besitzen, durch Erhitzen auf ungefähr 180° zur Reaktion gebracht werden, und ebenso tritt auch mit dem Nitrosodimethylanilin Umsetzung ein. Die primären Anlagerungsprodukte, die Vierringe sind zwar in beiden Fällen nicht zu erhalten, auf ihre Bildung läßt sich aber aus den Spaltungsstücken schließen[2]).

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}O + C_6H_5N{=}CO \rightarrow \begin{array}{c}[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C - O\\ | \quad\quad |\\ C_6H_5N - CO\end{array} \rightarrow$$

nicht beständig

$$\begin{array}{c}[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C\\ \|\\ C_6H_5N\end{array} + \begin{array}{c}O\\ \|\\ CO\end{array}$$

Phenylauramin

$$(CH_3)_2NC_6H_4N{=}O + C_6H_5N{=}CO \rightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2NC_6H_4N - O\\ | \quad\quad |\\ C_6H_5N - CO\end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2NC_6H_4N\\ \|\\ C_6H_5N\end{array} + \begin{array}{c}O\\ \|\\ CO\end{array}$$

---

1) Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. C. Endle, Karlsruhe.

2) Chinon und Dibenzalaceton setzen sich bei hohem Erhitzen ebenfalls mit Phenylisocyanat um. Es wurden aber nicht die erwarteten Spaltungsstücke, das Chinon-phenylimin oder das Dibenzalaceton-phenylimin erhalten.

$$C_6H_4O_2\ (\text{Chinon}) + 2\,C_6H_5N{=}CO \rightarrow \text{(Bis-Vierring: C–NC}_6\text{H}_5\text{ / O–CO)} \rightarrow C_6H_4(NC_6H_5)_2 + 2\,CO_2$$

$$\begin{array}{l}C_6H_5CH{=}CH\\ C_6H_5CH{=}CH\end{array}\!\!>C{=}O + C_6H_5N{=}CO \rightarrow \begin{array}{l}C_6H_5CH{=}CH\\ C_6H_5CH{=}CH\end{array}\!\!>C{=}NC_6H_5 + CO_2$$

Aus diesen Umsetzungen ergibt sich also, daß keine prinzipiellen Unterschiede im Verhalten zwischen Isocyanaten und Ketenen bestehen, gerade so, wie sie auch zwischen Aldo- und Ketoketenen nicht vorhanden sind [1]).

Die nahe Beziehung von den Isocyanaten zu den Aldoketenen im Gegensatz zu den Ketoketenen tritt auch im Verhalten bei der Polymerisation hervor. Hier haben wir wieder die auffallende Erscheinung, daß, wie die Aldoketene, die farblosen Isocyanate, hauptsächlich die aliphatischen, die viel weniger additionsfähig sind als die farbigen Ketoketene, viel leichter als diese in polymere Produkte übergehen.

Im Bau der Polymerisationsprodukte unterscheiden sich allerdings die Isocyanate und Ketene. Die ersteren gehen sehr leicht in dreifach molekulare Körper über; bei einer ähnlichen Reaktion müßten sich aus den Ketenen Phloroglucinderivate bilden, die aber nie beobachtet worden sind.

$3\,CH_3N{=}CO \rightarrow$ [Ring: NCH_3; OC, CO; CH_3N, NCH_3; CO] ; [Ring: $C(CH_3)_2$; OC, CO; $(CH_3)_2C$, $C(CH_3)_2$; CO]

Isocyanursäuremethylester — Hexamethylphloroglucin

Nur das Phenylisocyanat liefert unter Umständen auch ein dimolekulares Produkt [2]), das den normalen Polymeren der Ketene, den Diketocyclobutanderivaten entspricht, und sich wie diese auch bei höherer Temperatur entpolymerisieren läßt.

$$2\,C_6H_5N{=}CO \rightleftarrows \begin{array}{l} C_6H_5N\text{——}CO \\ \;\;|\qquad\quad | \\ \;\;CO\text{—}NC_6H_5 \end{array}$$

$$2\,(C_6H_5)_2C{=}CO \rightleftarrows \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{——}CO \\ \qquad\;|\qquad\;\; | \\ \qquad CO\text{—}C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Bei den Schiffschen Basen, die die besonders additionsfähige C:N-Gruppe enthalten, kann man bei den bisher untersuchten Fällen eine Reaktion nicht erkennen, weil durch Spaltung des Vierrings die Ausgangsmaterialien wieder zurückgebildet werden.

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5 \\ + \\ C_6H_5N{=}CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{—}NC_6H_5 \\ \qquad\;|\quad\; | \\ \quad C_6H_5N\text{—}CO \end{array}$$

[1]) Ein Dimethylamidophenylisocyanat sollte viel ungesättigter sein, als das Phenylisocyanat, und eventuell in seinen Eigenschaften sich den Ketoketenen nähern.

[2]) A. W. Hoffmann, Ber. 4; 246 [1871]. Snape, Journ. Chem. Soc. 49; 254 [1886].

Was die Neigung zur Polymerisation bei den übrigen Körpern mit Zwillingsdoppelbindung betrifft, so tritt dieselbe noch bei den Derivaten des Carbodiimids auf; und zwar sind gerade letztere Körper sehr polymerisationsfähig; Ersatz der C : O - Gruppe durch eine C : NR - Gruppe macht also auch in dieser Hinsicht die Verbindungen reaktionsfähiger. Das gleiche zeigt sich, wenn man die aliphatischen Aldehyde mit den entsprechenden Schiffschen Basen vergleicht.

$O{=}C{=}O$	$O{=}C{=}NC_6H_5$	$C_6H_5N{=}C{=}NC_6H_5$
nicht polymerisierend	schwer polymerisierend	leicht polymerisierend

2. Kapitel. Thioketene, Imene, Hydrazene und Sulfene.

Von den Körpern mit Zwillingsdoppelbindung lassen sich eine Reihe von Verbindungen ableiten, die in ihrem Bau den Ketenen entsprechen:

$R_2C{=}C{=}O$	Ketene
$R_2C{=}C{=}NR$	Imene [1])
$R_2C{=}C{=}NNR_2$	Hydrazene
$R_2C{=}C{=}S$	Thioketene
$R_2C{=}S\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix}$	Sulfene

Es sind einzelne Versuche gemacht worden, Vertreter dieser bisher noch unbekannten Körperklassen darzustellen, und es soll im folgenden kurz darüber referiert werden.

Zu Imenen[2]) sollte man auf ähnliche Weise gelangen, wie zu Ketenen. Wie sich diese durch Halogenentziehung aus α-halogenierten Säurehaloiden bilden, so sollte man aus α-halogensubstituierten Säureimidchloriden mit Metallen Imene gewinnen.

$$(C_6H_5)_2CClC\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{smallmatrix} + Zn \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CO + ZnCl_2$$

$$(C_6H_5)_2CClC\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow Cl\end{smallmatrix} + Zn \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C{=}NC_6H_5 + ZnCl_2$$

Das Diphenyl-chloressigsäure-phenylimidchlorid bot hierzu die besten Aussichten; beim Behandeln mit Zink tritt eine blaue Färbung[3]) auf, die bei Zusatz von Wasser verschwindet[4]).

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}NC_6H_5 + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2CHC\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow OH\end{smallmatrix} \rightarrow (C_6H_5)_2CHC\begin{smallmatrix}\nearrow NHC_6H_5 \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

---

[1]) Nach Nef (Ann. 287; 281 [1895] haben die Natriumsalze der Cyanide denselben Bau wie Imene; das Natriumsalz des Benzylcyanids wäre also folgendermaßen zu formulieren: $C_6H_5CH{=}C{=}NNa$.

[2]) Vgl. Staudinger Ann. 356; 55 [1907].

[3]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese blaue Färbung nicht von der Bildung eines Imens, sondern eines Triphenylmethylderivates herrührt: daß also hier eine ganz ähnliche Reaktion eintritt, wie beim Behandeln des Triphenylchlormethancarbonsäurechlorids mit Metallen, vgl. S. 13.

$$2\,(C_6H_5)_2CClC\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow Cl\end{smallmatrix} + Zn \rightarrow 2\,(C_6H_5)_2\underset{|}{C}{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow Cl\end{smallmatrix}$$

[4]) Diphenylacetanilid ließ sich nur in geringen Mengen nachweisen.

Das Triphenylimen zu isolieren gelang aber nicht, denn es scheiden sich sehr bald dunkle harzige Substanzen — möglicherweise Polymerisationsprodukte — ab.

Verbindungen mit einer =C=NR-Gruppe sind ja auch sonst unbeständiger, wie solche mit einer =C=O-Gruppe, wie der im vorigen Kapitel angeführte Vergleich von Kohlendioxyd mit Phenylisocyanat und Carbodiphenylimid zeigt[1]). Durch geeignete Substitution des am Stickstoff gebundenen Restes sollte die C:N-Doppelbindung weniger reaktionsfähig werden und man könnte so zu beständigeren Imenen gelangen.

Bei dem Diphenylchloressigsäure-bromphenylimidchlorid und Diphenylchloressigsäure-methoxyphenylimidchlorid wurden keine besseren Resultate erhalten; es trat zwar auch hier Reaktion unter Bildung von ähnlichen Färbungen ein. Ebensowenig gelang die Darstellung eines Imens aus dem Dimethyl-bromessigsäure-phenylimidchlorid.

$$(CH_3)_2CBrC{\lt}^{NC_6H_5}_{Cl} \rightarrow (CH_3)_2C=C=NC_6H_5$$

Eventuell rührt die blaue Färbung, die man anfangs bei der Polymerisation des Phenylisonitrils beobachtet, von der Bildung eines Imens her.

$$2\,C=NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N=C=C=NC_6H_5$$

Das Imen wäre ein Derivat des doppelmolekularen Kohlenoxyds; aber es war nicht zu isolieren. Daß es sich primär bildet, ist jedoch nicht unwahrscheinlich, da man ja sonst bei Methylenderivaten eine derartige Polymerisation häufig beobachtet, z. B.:

$$2\,(C_6H_5)_2C{\lt}^{H}_{Cl} \rightarrow 2\,(C_6H_5)_2C{\lt} \rightarrow (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2\,^{2)}$$

Hydrazene dürften beständiger sein als die Imene, da die Hydrazone im Vergleich zu den Schiffschen Basen viel weniger zur Polymerisation neigen. R. Stollé u. J. Laux[3]) berichten über einen Versuch, aus dem Bis-diphenyl-chloracethydrazidchlorid durch Halogenabspaltung zu einem Hydrazen zu gelangen, aber es trat in diesem Falle das Halogen nur in 1:6-Stellung in Reaktion; die beiden am ungesättigten Kohlenstoffatom stehenden Chloratome reagierten auch in diesem Falle nicht[4]) und es bildete sich folgender Azokörper, das Azodiphenylchloräthylen

$$(C_6H_5)_2CClC{\lt}^{N-N}_{Cl\;\;Cl}{\gt}C-CCl(C_6H_5)_2 \rightarrow$$

$$(C_6H_5)_2C=C{\lt}^{N=N}_{Cl\;\;Cl}{\gt}C=C(C_6H_5)_2$$

Ob die Thioketene beständiger sind als die Ketene, läßt sich im voraus nicht sagen. Die Senföle neigen bedeutend weniger zur Polymerisation, als die Isocyansäureester, die Thioaldehyde, Thioketone und Dithiochinone[5]) dagegen mehr als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Das Diphenylthioketen aus Diphenylketen durch Erhitzen mit P_2S_5 darzustellen gelang nicht[6]), während die Senföle aus den Isocyansäureestern so gewonnen werden[7]).

Durch Vierringspaltung sollte der Dithiocyclobutantetracarbonester, der gewissermaßen das Polymere des Thioketencarbonesters darstellt[8]), in dieses Keten übergehen;

[1]) Vgl. S. 127.

[2]) Engler u. Bethge, Ber. 7; 1128 [1874].

[3]) Ber. 44; 1127 [1911].

[4]) Vgl. S. 12—14.

[5]) Leuckart, J. pr. Ch. 41; 206 [1908].

[6]) Nach Versuchen von Herrn Dr. H. W. Klever.

[7]) Michael u. Palmer, Ber. 18; Ref. 72 [1885].

[8]) Berggreen, Ber. 21; 349. Wentzel, Ber. 34; 1043.

die Reaktion ließ sich aber hier nicht glatt durchführen, sondern es tritt beim Erhitzen des Ringkörpers völlige Zersetzung ein.

$$\begin{matrix} (COOC_2H_5)_2C\text{—}CS \\ | \quad\ | \\ (COOC_2H_5)_2C\text{—}CS \end{matrix} \rightarrow 2(COOC_2H_5)_2C{=}C{=}S$$

Versuche zur Darstellung von Sulfenen endlich wurden von E. Wedekind und D. Schenk[1]) unternommen. Man sollte ie durch Entziehung von Chlorwasserstoff aus den Sulfochloriden mittels starker Tertiärbasen erhalten. Besonders leicht mußte die Salzsäureabspaltung beim Analogon des Diphenylchloressigsäurechlorids, dem Chlorid der Diphenylmethan-monosulfosäure sich durchführen lassen:

$$(C_6H_5)_2CHSO_2Cl + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}S{\lessgtr}^{O}_{O} + (C_2H_5)_3N \,.\, HCl$$

$$(C_6H_5)_2CHCOCl + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CO + (C_2H_5)_3N \,.\, HCl$$ [2])

Alle Versuche aber, die Diphenylmethansulfosäure darzustellen, waren vergebens.

Auf das Benzylsulfochlorid wirkt indessen Triäthylamin ein, und es wird fast quantitativ Chlorwasserstoff herausgenommen; das erwartete Phenylsulfen war aber nicht zu fassen, ebensowenig ein Polymeres. Das Reaktionsprodukt war vielmehr Stilben. Das zunächst entstehende Sulfen muß demnach sehr schnell in Schwefeldioxyd und Phenylmethylen zerfallen, welch letzteres sich polymerisiert:

$$2C_6H_5CH_2\text{—}SO_2Cl \rightarrow 2C_6H_5CH{=}SO_2 \rightarrow 2C_6H_5CH{<} + 2SO_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$$

Einen ähnlichen Zerfall erleidet auch das Keten; allerdings bei sehr viel höherer Temperatur[3]); es macht sich also auch hier wie in anderen Fällen die lockere Bindung der Sulfogruppe im Vergleich zur C:O-Gruppe bemerkbar.

$$2CH_2{=}CO \rightarrow 2CH_2{<} + 2CO \rightarrow CH_2{=}CH_2$$

Zu den Ketenen stehen endlich nach einer neueren Auffassung von Thiele[4]) auch das Diazomethan und seine Derivate in naher Beziehung.

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH_2 \qquad \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CHCOOC_2H_5$$

Diazomethan — Diazoessigester

sind nicht so zu formulieren, sondern:

$$N{\equiv}N{=}CH_2, \qquad N{\equiv}N{=}CHCOOC_2H_5$$

Auch hier haben wir eine Zwillingsbindung, die aber hier vom N ausgeht[5]). Thiele weist gerade darauf hin, daß eine große Anzahl von Analogien in den Reaktionen dieser Verbindungen mit denen der Ketene für die neue Formulierung sprechen. Die Diazoverbindungen haben eine Mannigfaltigkeit in ihren Reaktionen, wie sie ähnlich bei den Ketenen beobachtet ist. Die Anlagerung von Salzsäure erfolgt hier in derselben Weise:

---

1) E. Wedekind u. D. Schenck, Ber. 44; 198 [1911].

2) Vgl. S. 20.

3) Schmidlin, Ber. 43; 2821 [1910].

4) J. Thiele, Ber. 44; 2522 [1911].

5) Nach Thiele sind auch Stickoxydul, Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide analog diesen Diazoverbindungen zu formulieren.

$O{=}N{\equiv}N$	$HN{=}N{\equiv}N$	$RN{=}N{\equiv}N$
Stickoxydul	Stickstoffwasserstoffsäure	Azid

$$COOC_2H_5CH{=}N{\equiv}N + HCl \rightarrow \underset{\text{Diazoniumsalz}}{COOC_2H_5CH_2{-}\underset{|\atop Cl}{N}{\equiv}N} + H_2O \rightarrow COOC_2H_5CH_2OH + N_2$$

Allerdings bestehen auch Unterschiede; so ist hier nie eine Vierringbildung beobachtet worden, sondern mit ungesättigten Verbindungen entstehen Fünfringe; und auch bei der Polymerisation tritt das erste und dritte Atom in Reaktion, und nicht wie bei den Ketenen, die Doppelbindung.

3. Kapitel. Vergleich von Ketenen und Carbonylverbindungen.

Auf der Tabelle S. 4 u. 5 sind die Ketene den carbonylhaltigen Körpern gegenübergestellt, um zu zeigen, daß beide Körperklassen analog gebaut sind; und es ergab sich daraus die Beziehung, daß gerade so, wie die Aldehyde und Ketone gewisse Unterschiede in ihrem Verhalten zeigen, man auch die Ketene in zwei Gruppen einteilen kann, die Aldo- und Ketoketene, die, wie in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführt wurde, wesentliche Verschiedenheiten untereinander aufweisen [1]).

Es interessierte nun die Frage, ob die beiden ungesättigten Gruppen, die C : C : O-Gruppe und die C : O-Gruppe, von den Substituenten in gleicher Weise beeinflußt werden. Dabei kommt man zu dem auffallenden Ergebnis, daß sich bei beiden der Einfluß von Substituenten in ganz verschiedener Weise äußert.

So sind z. B. Keten und Aethylketencarbonester weniger additionsfähig als die Ketoketene, — die Additionsfähigkeit wird also hier durch benachbarte Wasserstoffatome oder $COOC_2H_5$-Gruppen verringert; die Aldehyde resp. α-Ketonsäureester sind dagegen reaktionsfähiger wie die Ketone; benachbarte Wasserstoffe oder $COOC_2H_5$-Gruppen machen also das Carbonyl ungesättigt.

Weiter sind die aliphatischen Ketone, z. B. Aceton, reaktionsfähiger als die aromatischen, z. B. Benzophenon. Bei den Ketenen aber addiert das Diphenylketen leichter als das Dimethylketen; also auch hier ergibt sich wieder ein verschiedenartiger Einfluß der Substituenten. Nur in einem Falle ist der Einfluß der gleiche: Diphenylenketen ist reaktionsfähiger als Diphenylketen, ebenso Fluorenon als Benzophenon [2]).

Bei der Polymerisation gleicht das sich leicht polymerisierende Keten dem unbeständigen Formaldehyd, ebenso der Aethylketencarbonester den α-Ketoncarbonestern, wie Brenztraubensäureester, der sich ja auch leicht polymerisiert [3]).

[1]) Vgl. S. 101.

[2]) Vgl. S. 115.

[3]) Ueber die Polymerisation des Brenztraubensäureesters vgl. L. Wolff, Ann. 305; 154 [1899], 317; 15 [1901]. Das unbeständige Kohlensuboxyd wäre allerdings mit dem beständigen Kohlendioxyd zu vergleichen.

Das schwer polymerisierende Diphenylketen kann dagegen dem beständigen Benzophenon gegenübergestellt werden; also ist in bezug auf die Polymerisation der Einfluß der Substituenten auf die C=O- wie die C=C=O-Gruppe der gleiche.

Die auffallenden Unterschiede zwischen diesen beiden Körperklassen dürften allerdings auch darauf beruhen, daß sie in der Art ihrer Additionsreaktionen wenig Gemeinsames haben. So wird Wasser, soweit es überhaupt mit Carbonylverbindungen reagiert, an die C : O-Gruppe ganz anders angelagert wie an die Ketengruppe, ebenso Amine und Hydrazinderivate.

$$\begin{array}{c} R_2C{=}CO \\ + \\ H{-}OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2CH{-}CO \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\, OH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_2C{=}O \\ + \\ OH{-}H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}OH \\ \quad\; | \\ \quad OH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_2C{=}CO \\ + \\ H{-}NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2CH{-}CO \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\, NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_2C{=}O \\ + \\ NH_2{-}H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}OH \\ \quad\; | \\ \quad NH_2 \end{array}$$

Auch andere Reagenzien, wie z. B. Oxalylchlorid und Phenylmagnesiumbromid, werden gerade im umgekehrten Sinn an Ketene angelagert wie an Aldehyde und Ketone [1]).

$$\begin{array}{l} R_2C{=}CO \\ \quad + \\ \;\; CO{-}Cl \\ \;\; | \\ \;\; COCl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}COCl \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ \quad COCl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}COCl \\ \quad | \\ \quad COCl \end{array} + CO$$

$$\begin{array}{l} R_2C{=}O \\ \quad + \\ \;\; Cl{-}CO \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\, COCl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_2C{-}O \\ \quad | \quad | \\ \quad Cl\; CO \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\, COCl \end{array} \rightarrow R_2CCl_2 + CO + CO_2$$

Die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe ist im Vergleich zur Ketengruppe im allgemeinen gering. So vermögen sich Carbonylverbindungen an andere ungesättigte Körper mit C : C-, C : N- oder N : O-Doppelbindung nicht anzulagern, außer gerade an die Kohlenstoffdoppelbindung in den Ketenen. Ferner ist die C : O-Gruppe nicht additionsfähig gegen das Sauerstoffmolekül; die Autoxydation der Aldehyde beruht nicht auf einer Anlagerung von O : O an C : O, sondern ist auf

[1]) Staudinger, Ber. 42 [1909].

eine Anlagerung der COH-Gruppe an O:O zurückzuführen[1]), und die Reaktion kann mit der Benzoinbildung verglichen werden[2]).

$$C_6H_5C(=O)\text{—}H + O\text{=}O \rightarrow C_6H_5C(=O)\text{—}O\text{—}OH\ ^{3)}$$

Benzoinbildung:
$$C_6H_5C(=O)\text{—}H + H\text{—}C(C_6H_5)\text{=}O \rightarrow C_6H_5C(=O)\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}OH$$

4. Kapitel. Beziehungen von Ketenen zu Säurederivaten.

An dieser Stelle braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß einige Fälle beschrieben worden sind, in denen sich Ketene aus Säuren, resp. Säurederivaten darstellen lassen, und weiter, daß ganz allgemein die Ketene durch Wasser sehr leicht in Säuren, durch Alkohole und Amine usw. in Säurederivate übergeführt werden können. Auf Grund dieser Reaktion lassen sich die Ketene als innere monomolekulare Anhydride von Säuren auffassen:

$$R_2HC\text{—}COOH \rightleftarrows R_2C\text{=}CO + H_2O$$
$$R_2HC\text{—}COX \rightleftarrows R_2C\text{=}CO + HX$$

Natürlich können nur von solchen Säuren Ketene abgeleitet werden, die ein primäres oder sekundäres α-Kohlenstoffatom haben, nicht aber von Säuren mit tertiärem α-Kohlenstoffatom. Das einfachste Keten wäre danach das Kohlenoxyd, das monomolekulare Anhydrid der Ameisensäure.

5. Kapitel. Vergleich von Ketenen und Aethylenderivaten.

Die Reaktionen der Ketene beruhen alle auf Additionen an der Kohlenstoffdoppelbindung. Bisher sind andere Additionsprozesse, bei denen das Carbonyl in Reaktion tritt, noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Die Ketene zeigen also keine Beziehung zu den ungesättigten Ketonen, die zum Teil eine sehr reaktionsfähige Carbonylgruppe haben.

Vergleicht man die Ketene mit einigen anderen Aethylenderivaten, so sieht man, daß in allen Fällen bei Ersatz des zweiwertigen Sauerstoffs durch zwei einwertige Gruppen die auffallende Reaktionsfähigkeit der Aethylenbindung verloren geht.

[1]) Vgl. v. Baeyer u. Villiger, Ber. 33; 1569 [1900].

[2]) Die aromatischen Aldehyde, die zur Benzoinbildung befähigt sind, wie Benzaldehyd und Anisaldehyd, sind nämlich leicht autoxydabel, diejenigen, die kein Benzoin bilden, wie Dimethylamidobenzaldehyd, dagegen nicht. Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Hene, Karlsruhe.

[3]) Primär entsteht wohl ein asymmetrisches Moloxyd, vgl. S. 55.

$CH_2{=}C{=}O$	$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O$
$CH_2{=}CH_2$	$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$
$CH_2{=}CCl_2$	$(C_6H_5)_2C{=}CCl_2$
$CH_2{=}C(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$
$CH_2{=}C\langle{CH{=}CH \atop CH{=}CH}$ (Ring)	$(C_6H_5)_2C{=}C\langle{CH{=}CH \atop CH{=}CH}$ (Ring)

Leider war es bis jetzt nicht möglich, den Einfluß anderer, doppeltgebundener Gruppen auf die Aethylenbindung zu untersuchen, da Imene und Allene noch nicht oder nur ungenügend [1]) bekannt sind.

Aus dem Vergleich der Verbindungen in der Tabelle geht aber mit Sicherheit hervor, daß elektrische Einflüsse die besondere Reaktionsfähigkeit der Aethylenbindung bei den Ketenen nicht bedingen können; denn ein Ersatz des negativen Sauerstoffs durch zwei negative Chloratome, wie auch durch positive Wasserstoffatome macht die C=C-Gruppe reaktionslos.

Die besondere Reaktionsfähigkeit der Ketene läßt sich am besten durch die Annahme zum Ausdruck bringen, daß die Partialvalenzen der Aethylenbindung besonders stark ausgeprägt sind, und damit steht auch die Farbe der Ketoketene in Zusammenhang [2]). Nur in den Fulvenen haben wir noch farbige — und entsprechend auch recht reaktionsfähige — Aethylenkörper [3]).

Die geringe Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung bei den übrigen Aethylenkörpern zeigt sich einmal daran, daß Wasser, Alkohole und Amine nicht addiert werden [4]).

Reaktionsfähig ist die Aethylenbindung nur gegen Halogene, aber auch hier zeigen sich große Unterschiede: Die Ketene, Fulvene und das asymmetrische Diphenyläthylen addieren Brom momentan, Tetraphenyläthylen und Diphenyldichloräthylen dagegen nicht oder nur langsam [5]).

Einzelne Aethylenverbindungen sind ferner gegen Sauerstoff additionsfähig; außer den Ketenen sind hauptsächlich die Fulvene sehr autoxydabel [6]).

[1]) Ueber das Tetraphenylallen vgl. D. Vorländer u. C. Siebert, Ber. 39; 1026 [1906].

[2]) Nach Stark besitzt das Diphenylketen an den C-Atomen stark gelockerte Valenzelektronen. Physik. Zeitschr. 9; 481 [661].

[3]) Thiele, Ber. 33; 666 [1900].

[4]) Die scheinbare Additionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung bei den α-ungesättigten Ketonen ist nach Thiele, Ann. 306; 157 folgendermaßen zu erklären:

$$R_2C{=}CH{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}{=}O + HX \rightarrow R_2\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}{-}CH{=}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}{-}OH \rightarrow R_2\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}{=}O$$

[5]) H. Biltz, Ann. 296; 265.

[6]) C. Engler u. Frankenstein, Ber. 34; 2933 [1901].

Die Konstitution der primären Moloxyde konnte hier nicht aufgeklärt werden, weil die Zusammensetzung ihrer Zerfallsprodukte nicht bekannt ist[1]). Aus dem schwer autoxydablen asymmetrischen Diphenyläthylen dagegen gewinnt man ein Moloxyd, das sich beim Erhitzen wie das Moloxyd des Diphenylketens — allerdings sehr viel weniger heftig — unter Vierringspaltung zersetzt; es liegt also ein symmetrisches Moloxyd vor[2]).

$$\underset{\substack{\diagdown\!\diagup \\ O \\ \| \\ O}}{(C_6H_5)_2C{-}CH_2}\ {}^{3)} \rightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C{-}CH_2 \\ |\quad\quad | \\ O{-}O\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C \\ \| \\ O\end{array} + \begin{array}{c}CH_2 \\ \| \\ O\end{array}$$

Ein Monoxyd, das den Ketenoxyden entspräche, und das man also als Spaltprodukt eines asymmetrischen Moloxyds aufzufassen hätte, wurde hier nicht gefunden.

$$\underset{\substack{\diagdown\!\diagup \\ O \\ \| \\ O}}{(C_6H_5)_2C{-}CH_2} \rightarrow \left(\underset{\substack{\diagdown\!\diagup \\ O}}{(C_6H_5)_2C{-}CH_2}\right)^{4)}$$

Dagegen erhält man durch Autoxydation des asymmetrischen Dibromäthylens Produkte, die auch hier auf eine Bildung eines primären asymmetrischen Moloxydes schließen lassen[5]):

$$\begin{array}{c}CH_2{=}CBr_2 \\ + \\ O \\ \| \\ O\end{array} \rightarrow \underset{\substack{\diagdown\!\diagup \\ O \\ \| \\ O}}{CH_2{-}CBr_2} \rightarrow \underset{\substack{\diagdown\!\diagup \\ O}}{CH_2{-}CBr_2} \rightarrow CH_2BrCOBr$$

Was den Polymerisationsverlauf bei den Aethylenverbindungen betrifft, so polymerisieren sich einige zu hochmolekularen Produkten, wie Styrol, das asymmetrische Dibromäthylen, und Bromäthylen.

Dann aber können sich auch Vierringe bilden; so geht das Diphenyläthylen in das Tetraphenylcyclobutan über[6]), ein Körper, der durch Vierringspaltung wieder entpolymerisiert werden kann, also sich vollständig wie die Polymeren der Ketene verhält.

---

1) Vgl. Schohl, Dissertation Karlsruhe 1908.
2) Nach Versuchen von Herrn Dr. N. Kon u. Herrn Dipl.-Ing. F. Witt, Karlsruhe.
3) Vgl. S 55.
4) Ueber das Diphenyläthylenoxyd vgl. Klages, Ber. 39; 1758 [1906].
5) Demole, Ber. 11; 315, 1307 [1878].
6) Vgl. H. Hildebrandt, Ueber die Polymerisation des asym. Diphenyläthylens. Straßburg 1909.

$$2(C_6H_5)_2C{=}CH_2 \rightleftarrows \begin{matrix}(C_6H_5)_2C & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & - & C(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

$$2(C_6H_5)_2C{=}CO \rightleftarrows \begin{matrix}(C_6H_5)_2C & - & CO \\ | & & | \\ CO & - & C(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Allgemeine Regeln über die Wirkung von Substituenten lassen sich bei den Aethylenderivaten nicht aufstellen, da es nicht nur auf die Art der Substituenten ankommt, sondern die Reaktionsfähigkeit auch in hohem Maße von der Stellung der Substituenten beeinflußt wird. So ist z. B. das asymmetrische Diphenyläthylen sehr viel reaktionsfähiger, viel autoxydabler[1]) als das Stilben, und ebenso das asymmetrische Dichloräthylen reaktionsfähiger als das symmetrische; die Zahl solcher Beispiele ließe sich noch weiter vermehren.

[1]) Nach Untersuchungen von Herrn Prodrom ist as. Diphenyläthylen nach 15 Stunden bei 130° bis zu 60% autoxydiert, Stilben unter gleichen Bedingungen nur bis zu 4%.

V. Teil.

Die einzelnen Ketene.

Keten.

Das Keten wurde von Wilsmore[1]) entdeckt und von ihm durch Behandeln von Essigsäureanhydrid, resp. Essigester mit glühendem Platindraht erhalten. In reinem Zustand wurde es von Staudinger und Klever[2]) aus Bromacetylbromid mit Zink gewonnen. Weitaus am einfachsten und vorteilhaftesten läßt es sich nach Schmidlin und Bergmann[3]) durch Erhitzen von Acetondämpfen auf hohe Temperatur darstellen. Das Keten ist durch diese Methode leicht zugänglich geworden und ist neben dem Diphenylketen der am bequemsten zu erhaltende Vertreter dieser Körperklasse.

Zu seiner Darstellung werden im Stickstoffstrom Acetondämpfe durch eine auf dunkle Rotglut erhitzte, mit Tonscherben gefüllte Verbrennungsröhre geleitet, und zwar werden in einer Stunde ca. 50 g durchdestilliert; die Temperatur wird dabei so geregelt, daß nicht zuviel Aceton unverändert übergeht und sich nicht zuviel Gas, Aethylen- und Kohlensäure bildet. Zur Absorption des unveränderten Acetons passieren die Dämpfe drei auf -20° gekühlte Spiralvorlagen[4]), und dann wird das Keten bei -80° in zwei ebensolchen Spiralvorlagen verdichtet. Die Ausbeute an Keten beträgt ca. 10 %.

Das Keten ist ein farbloses Gas von äußerst unangenehmem, stechenden Geruch, der sowohl an Chlor wie an Essigsäureanhydrid erinnert; das Einatmen der Dämpfe verursacht Kopfschmerzen. Bei -56° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei -151° zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. In Aether ist das Gas leicht löslich.

Das reine Keten ist außerordentlich unbeständig und nur bei tiefer Temperatur (-80°) haltbar. Bei Zimmertemperatur polymerisiert sich das Ketengas langsam; es scheiden sich braune Polymerisationsprodukte

[1]) Wilsmore u. Stewart, Nature 1907, 75; 510 u. Journ. Chem. Soc. 1907, 91; 1938.

[2]) H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. 41; 594 [1908], vgl. dazu Stewart u. Wilsmore, Ber. 41; 1025 u. Staudinger u. Klever, Ber. 41; 1516 [1908].

[3]) Schmidlin u. Bergmann, Ber. 43; 2821 [1910].

[4]) Zweckmäßig ist die von Diels und Meyerheim (Ber. 40; 359) abgebildete Form der Spiralvorlage.

ab. Bei flüssigem Keten geht die Polymerisation schon bei 0° spontan unter Erwärmung vor sich. Auch Lösungen des Ketens erleiden allmählich dieselbe Veränderung und werden dabei dunkel gefärbt. Als Polymerisationsprodukt entsteht neben harzigen Stoffen das Diketocyclobutan, eine farblose Flüssigkeit[1]) von äußerst stechendem Geruch, die bei —7,5° fest wird und bei 126—127° siedet. Polymerisiert sich das Keten in Gegenwart von Pyridin, so erhält man geringe Mengen von Dehydracetsäure.

Das Keten reagiert leicht mit Wasser, Alkoholen und Aminen unter Bildung von Essigsäure, resp. Acetylderivaten; es ist infolgedessen bei seiner leichten Zugänglichkeit von Schmidlin und Bergmann als gasförmiges Acetylierungsmittel empfohlen worden. Es reagiert dagegen nicht mit Sauerstoff, so daß man beim Experimentieren mit diesem Keten die Luft nicht auszuschließen braucht. Ebenso verbindet es sich nicht mit ungesättigten Körpern, auch nicht mit besonders reaktionsfähigen, wie Benzylidenanilin und Chinon, und bildet mit Chinolin keine Keten-Base. Beim hohen Erhitzen zerfällt es in Aethylen und Kohlenoxyd.

Methylketen[2]).

Das Methylketen ist bisher in reinem Zustand nicht erhalten worden. Man gewinnt es dagegen in ca. 0,4—0,5%igen ätherischen Lösungen, wenn man α-Brompropionsäurebromid (100 g) in ätherischer Lösung (500 ccm) zu Zinkspänen (50 g) so schnell zufließen läßt, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft und das gebildete Keten mit den Aetherdämpfen abdestilliert. Ausbeute 6—8% der Theorie.

Um aus diesen Lösungen das Methylketen zu isolieren, muß man es bei tiefer Temperatur, also im Vakuum, daraus abdestillieren. Bei den geringen Ausbeuten ließ sich auch durch öfteres Fraktionieren das Keten nicht völlig reinigen, sondern es wurden nur konzentrierte ätherische Lösungen erhalten, farblose Flüssigkeiten, die bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer farblosen Krystallmasse erstarren. Bei etwas über —80° polymerisieren sich diese spontan. Auch in ganz verdünntem Zustand färben sich die Ketenlösungen bald gelb bis gelbbraun, wohl infolge Bildung von Polymerisationsprodukten.

Mit Wasser erhält man aus dem Keten Propionsäure, mit Anilin Propionsäureanilid; Autoxydationsreaktionen wurden nicht beobachtet, ebenso keine Anlagerung an Benzilidenanilin. Als Polymerisationsprodukt erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit (eventuell das Dimethyldiketocyclobutan), aus der sich sehr bald Krystalle des Dimethylcyclobutenolons[3]) abscheiden (weiße Krystalle vom Schmp. 140° aus

[1]) Wilsmore u. Chick, Journ. Chem. Soc. 93; 946 [1908].
[2]) Staudinger u. Klever, Ber. 41; 906 [1908] und Ber. 44; 533 [1911].
[3]) Vgl. Schroeter u. Stassen, Ber. 40; 1604 [1907].

Benzol). Um dieses Polymere zu gewinnen, läßt man eine verdünnte ätherische Ketenlösung mehrere Tage stehen und saugt den Aether ab.

Aethylketen[1]).

Von diesem Keten wurden bisher nur ganz verdünnte ätherische Lösungen durch Einwirkung von Zink auf α-Brombuttersäurebromid erhalten. Die Ausbeuten sind sehr gering, nur ca. 4—6 %. Zu isolieren ist es auf diese Weise nicht, weil es ungefähr den gleichen Siedepunkt wie Aether besitzt[2]). (In Essigesterlösungen bildet sich das Keten nicht.) Zur Charakterisierung wurde es in Buttersäureanilid übergeführt.

Die Darstellung des Polymerisationsproduktes, des Diäthylcyclobutenolons, ist bisher noch nicht gelungen.

Phenylketen[3]).

Läßt man auf eine ätherische Lösung von Phenylchloressigsäurechlorid (75 g in 300 ccm abs. Aether) Zinkspäne (45 g) einwirken, so bildet sich unter heftiger Reaktion Phenylketen, das man in einer Ausbeute von ca. 13 % durch Ueberführen in Phenylessigsäure resp. Phenylessigsäureanilid nachweisen kann. Die Reindarstellung gelang auch hier, wie bei den zwei vorhergehenden Aldoketenen, nicht, da es sich schon in verdünnter Lösung sehr rasch polymerisiert. Als Polymeres erhält man das Diphenyldiketocyclobutan, einen farblosen Körper vom Schmp. 73° (aus Petroläther), das leicht in Diphenylcyclobutenolon übergeht, eine Säure vom Schmp. 160°, die man auch direkt bei der Polymerisation des Phenylketens erhält. — Ausbeute an Diketon ca. 10 %, am Enolkörper ca. 5 %.

Aethylketencarbonester[4]).

Das reine Keten läßt sich aus dem Diäthyldiketocyclobutandicarbonester durch Entpolymerisation in fast quantitativer Ausbeute gewinnen: Man erhitzt dieses Polymere auf ca. 180—200° im Vakuum von 15 bis 20 mm und kondensiert die überdestillierenden Ketendämpfe in einer auf — 80° gekühlten Vorlage.

Den Diäthyldiketocyclobutandicarbonester selbst erhält man aus dem Aethylbrommalonestersäurechlorid[5]) (104 g) und Zinkspänen (32 g) in ätherischer Lösung

---

[1]) Staudinger u. Klever, Ber. 41; 906 [1908].

[2]) Häufig entsteht auch Bromwasserstoff infolge einer Nebenreaktion, der sich mit dem Keten in der Vorlage verbindet.

[3]) St. u. St. Bereza, Ber. 44; 533 [1911].

[4]) St. u. Bereza, Ber. 42; 4908 [1909].

[5]) Zur Darstellung dieses Chlorids geht man von der Aethylmalonestersäure aus, führt diese mittels Thionylchlorid in das Aethylmalonestersäurechlorid über und läßt darauf in Schwefelkohlenstofflösung Brom einwirken.

(600 ccm), wenn man nach Beenden der ersten heftigen Reaktion noch 4 Stunden am Rückflußkühler kocht. Das primär entstehende Keten geht dadurch in das obige Polymerisationsprodukt über, das man durch Destillation im absoluten Vakuum leicht rein erhalten kann. Sdp. 113—116° bei 0,16 mm Druck. Ausbeute ca. 80%.

Der Aethylketencarbonester ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen erstickenden Geruch besitzt. Sdp. 48° bei 15 mm. Bei —58° erstarrt es zu einer weißen Krystallmasse. Das Keten ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das reine Keten ist außerordentlich unbeständig und die leicht bewegliche Flüssigkeit wird sehr bald dickflüssig, indem sie sich zu dem Diäthyldiketocyclobutandicarbonester polymerisiert. Die Polymerisation erfolgt hier glatt ohne Bildung von farbigen Nebenprodukten. Auch in Lösung wird das Keten sehr bald in derselben Weise verändert.

Mit Wasser geht das Keten in Aethylmalonestersäure über, mit Alkohol in Aethylmalonester etc. Das Keten ist nicht autoxydabel und gibt keine Reaktionsprodukte mit Chinon und Chinolin. Mit Benzylidenanilin dagegen vereinigt es sich, und zwar erhält man bei tiefen Temperaturen (bei —10 bis —20°) ein Trimethyleniminderivat, das α-Aethyl-α-carboxäthyl-β-keto-γ-phenyl-trimethylenphenylimin, Schmp. 66°; bei höherer Temperatur, beim Erhitzen im Bombenrohr auf 180° ein β-Lactam vom Schmp. 100—102°.

Kohlensuboxyd[1]).

Diese eigentümliche Kohlenstoff-Sauerstoffverbindung ist von Diels und Wolf[1]) entdeckt und zuerst aus Malonester mittels Phosphorpentoxyd dargestellt worden. Nach einer späteren Angabe läßt es sich noch vorteilhafter aus Malonsäure gewinnen[2]):

Ein Gemisch von 20 g pulverisierter, sorgfältig getrockneter Malonsäure, 40 g ausgeglühtem Seesand und 200 g Phosphorpentoxyd wird in einem Destillierkolben bei einem Vakuum von 0,1—0,2 mm rasch auf 140—150° erhitzt; die entweichenden Gase passieren einen Trockenturm mit gebranntem, frisch ausgeglühtem Kalk und werden so von Kohlendioxyd befreit. Das Kohlensuboxyd wird in einer auf —180° gekühlten Vorlage kondensiert; aus 40 g Malonsäure werden auf diese Weise ca. 3 g Ausbeute erhalten, entsprechend ca. 12% der Theorie.

Aetherische Lösungen des Kohlensuboxyds kann man auch zweckmäßig aus dem Dibrommalonylchlorid[3]) darstellen.

In einem Literkolben wird zu 20 g Zinkspänen eine Lösung von 30 g dieses Chlorids in 300 ccm absolutem Aether durch einen Tropftrichter so schnell zufließen gelassen, daß die Flüssigkeit ständig heftig siedet. Die mit dem Aether entweichenden

---

[1]) O. Diels u. Mitarbeiter, Ber. 39; 689 [1906] und folgende Arbeiten.

[2]) O. Diels u. G. Meyerheim, Ber. 40; 355 [1907].

[3]) Staudinger u. St. Bereza, Ber. 41; 4461 [1908]. Das Dibrommalonylchlorid wird aus Dibrommalonsäure und Thionylchlorid gewonnen.

Suboxyddämpfe werden durch einen Kühler kondensiert und in mit Kältemischung gekühlten Vorlagen aufgefangen. Ausbeute ca. 80%.

Endlich ist die Bildung des Kohlensuboxyds noch beim Erhitzen des gemischten Malonsäure-Ameisensäureanhydrids [1]) beobachtet worden, ferner beim Behandeln von Malonylchlorid mit Silberoxyd sowie bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf malonsaures Silber. Es sind dies alles Reaktionen, bei denen die Bildung des Kohlensuboxyds auf den Zerfall von primär entstehendem Malonsäureanhydrid zurückgeführt werden kann [2]).

Das Kohlensuboxyd ist ein farbloses Gas, das, wie das Keten, sehr giftig ist und einen außerordentlich unangenehmen, stechenden Geruch besitzt, der sich aber deutlich von dem des Ketens unterscheiden läßt. Bei 7° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, bei — 107° erstarrt diese zu weißen Krystallen. Es ist sehr unbeständig, doch etwas haltbarer, als das Keten; reines flüssiges Kohlensuboxyd wird bei Zimmertemperatur nicht momentan polymerisiert, sondern erst nach ein- bis zweitägigem Stehen; als Produkte erhält man rotbraune amorphe Massen, die beim Erhitzen zum Teil in Kohlensuboxyd zurückverwandelt werden. Einen ähnlichen Polymerisationsprozeß erleidet der Körper auch in konzentrierter Lösung, nur hier sehr viel langsamer.

Mit Wasser, Alkohol und Aminen wird das Kohlensuboxyd in Malonsäure, resp. deren Derivate übergeführt; interessant sind die Anlagerungsprodukte von Essigsäure und Ameisensäure: das gemischte Essigsäure- resp. Ameisensäure-Malonsäureanhydrid. Mit Sauerstoff reagiert das Kohlensuboxyd nicht, ebenso wirkt es auf Chinon oder Benzylidenanilin nicht ein. Weiter lagert es sich nicht an Oxalylchlorid an, sondern wird von ihm polymerisiert. Beim hohen Erhitzen zerfällt es unter Abscheidung von Kohlenstoff in Kohlenoxyd. Auf Grund dieser Reaktion, wie auch nach seiner Zusammensetzung kann man das leicht flüchtige Kohlensuboxyd dem leichtflüchtigen Nickel-tetracarbonyl an die Seite stellen.

Dimethylketen [3]).

Das Keten ist in verdünnter Aether- oder Essigesterlösung leicht zu erhalten, und zwar gewinnt man es in ungefähr 4%igen Lösungen, wenn man durch einen Tropftrichter 100 g Bromisobuttersäurebromid, welche in 500 ccm absolutem Aether resp. 400 ccm absolutem Essigester aufgenommen sind, zu 30 g Zinkspänen so rasch zulaufen läßt, daß die Reaktion auch ohne Erwärmen stürmisch vor sich geht. Das gebildete leicht flüchtige Keten destilliert mit den Aether- resp. Essigesterdämpfen ab und wird in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert.

---

[1]) Vgl. Diels u. Lalin, Ber. 41; 3426 [1908].
[2]) St. u. Bereza, Ber. 41; 4461 [1908].
[3]) Staudinger u. Klever, Ber. 39; 968 [1906] u. Ber. 40; 1149 [1907].

Während des ganzen Versuches wird ein schwacher Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet.

Die Darstellung von reinem Keten ist mühsamer. Man kann dasselbe entweder aus einer so gewonnenen Essigesterlösung im Vakuum abdestillieren und durch öfteres Fraktionieren reinigen, oder man gewinnt es durch Zersetzen von Dimethylmalonsäureanhydrid durch Erhitzen desselben bis auf 200° im Vakuum von 15—20 mm und Kondensieren der Ketendämpfe bei — 80°. Das Dimethylmalonsäureanhydrid selbst ist aus dem Dimethylmalonsäurehalbchlorid zugänglich [1]). Am leichtesten läßt sich das Dimethylketen durch Entpolymerisieren seines Polymerisationsproduktes, des Tetramethyldiketocyclobutans, erhalten.

Das reine Keten ist eine weingelbe Flüssigkeit von unangenehmem, erstickenden Geruch. Es siedet bei 34°, seine Dämpfe sind ebenfalls schwach gelb gefärbt, wie auch das feste Dimethylketen, das bei — 98° schmilzt. In indifferenten organischen Solventien ist es leicht löslich. Das reine Dimethylketen ist außerordentlich unbeständig und polymerisiert sich innerhalb weniger Stunden; häufig findet diese Polymerisation sehr lebhaft unter Aufsieden statt, vielleicht infolge von Anwesenheit geringfügiger Verunreinigungen. In einer ca. 1/10 normalen ätherischen Lösung ist es dagegen viel haltbarer, und bei 0° sind nach 24 Stunden erst ca. 11 % verwandelt.

Als Polymerisationsprodukt entsteht das Tetramethyldiketocyclobutan [2]), ein fester, farbloser Körper, vom Schmp. 113—114° mit kampferähnlichem Geruch, den man am besten durch längeres Stehenlassen einer ätherischen Dimethylketenlösung und vorsichtiges Absaugen des Aethers im Vakuum — aber auch dann, wegen der Flüchtigkeit des Ketens, nur unter Verlusten — gewinnt. Auch in den Rückständen der Ketendarstellung befindet sich das Diketon neben anderen, noch nicht näher untersuchten flüssigen Ketenpolymeren; es läßt sich durch Wasserdampfdestillation isolieren, und durch Destillation und Ausfrieren von flüssigen Nebenprodukten trennen.

Mit Sauerstoff verbindet sich Dimethylketen zu einem sehr explosiven Moloxyd; [3]) man muß deshalb, hauptsächlich beim Arbeiten mit reinem Keten oder mit konzentrierten Lösungen, Luft sorgfältig ausschließen, um nicht unangenehme Explosionen befürchten zu müssen. Gefahrlos kann man das Moloxyd durch Einleiten von trockenem Sauerstoff in eine auf — 20° gekühlte ca. 4%ige ätherische Ketenlösung darstellen. Das weiße, amorphe Pulver läßt sich in der ätherischen Suspension ohne Gefahr handhaben und zersetzen, wobei sich Aceton und Kohlensäure bilden.

---

[1]) Staudinger u. E. Ott, Ber. 41; 2208 [1908].

[2]) E. Wedekind u. Weißwange, Ber. 39; 1631 [1906].

[3]) Gefäße, an deren Wänden sich geringe Mengen des Moloxyds befinden, können nach dem Verdampfen des Aethers durch Explosion des Moloxyds zertrümmert werden.

Durch Additionsreaktionen geht das Keten in Isobuttersäure, resp. deren Derivate über; in 1/10 normaler Lösung erfolgt die Anlagerung an Anilin fast momentan, die an Wasser nach einigen Minuten.

Das Dimethylketen verbindet sich weiter mit einigen Schiffschen Basen, wie Benzylidenanilin, zu β-Lactamen, mit anderen z. B. Benzalbenzylamin zu Diketopiperidinderivaten. Mit Pyridin, Chinolin, Acridin usw. entstehen Keten-Basen, die durch Anlagerung von Wasser in Säuren übergeführt werden [1]).

Die Darstellung aller dieser Verbindungen ist in der Regel sehr einfach; man bringt bei der Ketendarstellung in die Vorlage die berechnete Menge des betreffenden Reagens und destilliert das Dimethylketen hinzu, läßt so lange stehen, bis die Entfärbung der Lösung die beendete Reaktion anzeigt und saugt dann den Aether ab, wobei man das Reaktionsprodukt in der Regel krystallisiert erhält.

Das Dimethylketen ist im allgemeinen nicht besonders additionsfähig; mit asymmetrischem Diphenyläthylen und Azobenzol verbindet es sich nicht, ebenso in der Regel nicht mit Carbonylverbindungen, so nicht mit Dibenzalaceton und Dimethylamidobenzaldehyd. Nur an Chinon und Chlorchinon tritt langsam Addition unter Bildung von β-Lactonen ein. Auch mit Nitrosobenzol und Nitrosodimethylanilin setzt es sich um.

Beim hohen Erhitzen zerfällt das Keten in Kohlenoxyd und Dimethylmethylen, das sich zum Teil in Propylen umlagert, zum Teil zu Tetramethyläthylen polymerisiert.

Diäthylketen [2]).

Das Keten wird durch Zersetzen von Diäthylmalonsäureanhydrid dargestellt.

Das gut getrocknete Anhydrid [3]) wird in einem Kolben, der mit mehreren hintereinander geschalteten Vorlagen verbunden ist, bei einem Vakuum von 15—20 mm erhitzt unter langsamer Steigerung der Temperatur von 100 auf 200°. Die erste Vorlage wird mit Wasser von ca. 10° gekühlt und dient zur Kondensation von Diäthylessigsäureanhydrid, dessen Bildung sich nicht vermeiden läßt, da das Malonsäureanhydrid schwer ganz von Wasser zu befreien ist. In den folgenden auf —80° gekühlten Vorlagen wird das Keten verdichtet.

Das Diäthylketen hat, wie das Dimethylketen, einen unangenehm erstickenden Geruch; man kann denselben schon beim Erhitzen kleiner Mengen von Anhydrid im Reagenzrohr erkennen. Es ist eine tief gelbgrüne Flüssigkeit, die bei 91—92° siedet. Vom Dimethylketen unterscheidet es sich hauptsächlich durch viel größere Beständigkeit. Es

[1]) Staudinger u. Klever u. Kober, Ann. 374; 1 [1910].

[2]) St. u. Ott, Ber. 41; 2208 [1908], ferner nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. J. Mayer.

[3]) Einhorn u. v. Diesbach, Ann. 359; 145 u. Ber. 39; 1222 [1906], ferner Staudinger u. Ott, Ber. 41; 3829 [1908].

polymerisiert sich auffallend viel langsamer und selbst das reine Keten wird erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° völlig in Tetraäthyldiketocyclobutan übergeführt; ein farbloser Körper vom Schmp. 23—24° (Sdp. 95° bei 15 mm), der, wie das Tetramethyldiketocyclobutan kampferähnlich riecht.

Auch sonst ist das Keten viel reaktionsträger als das Dimethylketen. Benzylidenanilin, ebenso Chinolin werden in konzentrierter Lösung nur langsam addiert; mit Chinon entsteht weder bei gewöhnlicher Temperatur ein β-Lacton, noch bei höherer Temperatur ein chinoider Kohlenwasserstoff. Mit Wasser verbindet es sich in verdünnter Lösung auffallend langsam, und erst nach 1/4—1/2 stündigem Schütteln ist alles Keten in Säure übergegangen. Mit Anilin wird es dagegen fast momentan in Diäthylessigsäureanilid übergeführt.

Bei der Autoxydation verhält es sich ähnlich wie das Dimethylketen; man erhält bei —20° ein explosives Moloxyd, bei Zimmertemperatur Diäthylketon und Kohlensäure als Autoxydationsprodukte. Daneben entsteht in geringer Menge ein Ketenoxyd, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht isolieren läßt.

Phenylmethylketen[1]).

Das Phenylmethylketen ist mühsam zu gewinnen.

Die Atrolactinsäure, deren Bereitung in größeren Mengen schon umständlich ist, läßt sich nicht glatt in das α-Phenyl-α-chlorpropionsäurechlorid, das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ketens, überführen. Dieses Chlorid, 20,3 g, reagiert in ätherischer Lösung (100 ccm) ziemlich träg mit Zinkwolle (8 g); die Halogenabspaltung wird erst durch 1—1 1/2stündiges Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Ausbeute kann durch Ueberführen in Phenylpropionsäureanilid bestimmt werden und beträgt 80—90 %.

Zur Darstellung von reinem Keten fällt man aus der ätherischen Lösung das Chlorzink durch Zusatz von niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. bis 60°) aus, destilliert nach dem Filtrieren im Kohlensäurestrom das Aether-Petroläthergemisch ab, nimmt zur Entfernung der letzten Spuren von Chlorzink nochmals in Petroläther auf und destilliert nach dem Vertreiben des Lösungsmittels das Keten im Vakuum.

Das reine Phenylmethylketen ist eine hell orangefarbige Flüssigkeit vom Sdp. 74° bei 12 mm. In organischen indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther usw. ist es leicht löslich. Das Keten ist recht beständig, in Lösung ist es lange Zeit haltbar, wenigstens bei Abschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff, und aus dem reinen Keten scheiden sich oft erst nach 2—3monatelangem Stehen Polymerisationsprodukte aus. Nach einem halben Jahr ist es vollständig in das Polymere, in das Diphenyl-dimethyl-diketocyclobutan, verwandelt, einen weißen Körper vom Schmp. 162° (aus Essigester).

---

[1]) Staudinger u. L. Ruzicka, Ann. 380; 278 [1911].

Das Keten läßt sich als Anhydrid der α-Phenylpropionsäure betrachten; es wird mit Anilin in das Anilid dieser Säure, Schmp. 133—134° übergeführt. Es lagert sich an ungesättigte Körper an, so an Chinon und Benzylidenanilin; im letzteren Falle bilden sich zwei Produkte der Zusammensetzung: 1 Mol. Benzylidenanilin + 1 Mol. Phenylmethylketen. Mit Chinolin entsteht eine Keten-Base, (Schmp. 175—175 1/2° aus Essigester), die in ihrem Verhalten dem Dimethylketen-Chinolin völlig gleicht.

Das Keten ist autoxydabel; beim Einleiten von Sauerstoff in seine ätherische Lösung erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Acetophenon und Kohlensäure. Gleichzeitig scheidet sich ein amorpher weißer Niederschlag von Phenylmethylketenoxyd aus. Das Moloxyd ist durch Einleiten von Sauerstoff in eine auf — 80° gekühlte Ketenlösung zu erhalten. Im Verhalten gegen Sauerstoff nimmt das Keten eine Mittelstellung zwischen dem Diphenyl- und Dimethylketen ein.

Diphenylketen[1]).

Das Diphenylketen wurde als erster Vertreter der Ketengruppe dargestellt und zwar wurde es aus dem Diphenylchloressigsäurechlorid mittels Zink gewonnen. Die Reaktion eignet sich sehr gut, um die Bildung eines Ketens zu demonstrieren.

Eine Lösung von 28 g des Chlorids in 100 ccm absolutem Aether wird unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes auf 10 g Zink so rasch einwirken gelassen, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Dabei färbt sich die Lösung durch die Ketenbildung hellorange. Nach kurzem Kochen wird dann aus der ätherischen Lösung das Chlorzink durch Zusatz von 400 ccm niedrigsiedendem Petroläther[2]) entfernt. Zur weiteren Reinigung wird das Aether-Petroläthergemisch noch einmal abdestilliert, der Rückstand in Petroläther aufgenommen, wodurch sich die letzten Reste des Chlorzinks ausscheiden. Durch Eingießen der Ketenlösung in eine Lösung von 10 g Anilin in 50 ccm Aether erhält man momentan einen dicken Niederschlag von Diphenylacetanilid.

Weniger mühsam und auch billiger gewinnt man das Diphenylketen nach dem Verfahren von G. Schroeter[3]).

Eine Suspension von 100 g Benzylhydrazon in 400 ccm Benzol wird mit 105 g Quecksilberoxyd ca. 2—3 Stunden turbiniert, so lange, bis das Hydrazon vollständig in Lösung gegangen ist und sich Quecksilber reichlich ausgeschieden hat. Nach dem

[1]) H. Staudinger, Ber. 38; 1735 [1905] u. Ann. 356; 51 [1907].

[2]) Petroläther, der sehr häufig bei Versuchen mit Keten als Lösungsmittel dient, ist von ungesättigten Verbindungen entweder durch längeres Schütteln mit Kaliumpermanganat oder rauchender Schwefelsäure zu befreien. Die Beimengungen können sich nämlich leicht mit dem Diphenylketen verbinden, so daß dieses in kurzer Zeit aus der Lösung verschwunden ist. An derartigen Zufällen kann häufig die Darstellung des Ketens scheitern.

[3]) Schroeter, Ber. 42; 2336 [1909], vgl. ferner Staudinger, Ber. 44; 1619 [1911].

Filtrieren und Trocknen mit Chlorcalcium wird die Lösung des Diazo-desoxybenzoins unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms in einen Fraktionierkolben einfließen gelassen, der durch ein Oelbad auf ca. 110—120° erhitzt wird. Dabei bildet sich das Keten und gleichzeitig destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand, das Diphenylketen, kann entweder durch Destillation im Vakuum (am besten im absoluten Vakuum) gereinigt werden, — man erhält so das reine Diphenylketen in einer Ausbeute von 60—65% — oder das Keten wird in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen, wobei geringe Mengen schmieriger Substanz zurückbleiben; die Petrolätherlösung des Ketens kann nach dem Filtrieren sofort zu Versuchszwecken dienen. (Ausbeute an Keten in Lösung ca. 70—80%.)

Die weiteren Bildungsweisen des Ketens sind für seine Darstellung von keiner Bedeutung.

Das Keten ist eine orangefarbige Flüssigkeit vom Sdp. 146° bei 12 mm; in Kältemischung erstarrt es zu gelben Krystallen. In indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Petroläther ist es leicht löslich. Das Keten ist sehr beständig; eine Lösung ist bei Abschluß von Luft und Feuchtigkeit lange Zeit haltbar und auch das reine Keten kann monatelang unverändert aufbewahrt werden. Es polymerisiert sich in der Regel erst nach jahrelangem Stehen. Manchmal scheiden sich schon nach kürzerer Zeit, schon nach ¼—½ Jahr aus dem reinen Keten, wohl infolge von geringfügigen Verunreinigungen, Krystalle eines dimolekularen Polymerisationsproduktes von noch unbekannter Konstitution (Schmp. 188°) aus. Die Polymerisation des Ketens kann auch durch Zusatz von carbonylhaltigen Körpern, wie Acetaldehyd, Acetophenon, Benzoylchlorid, ferner auch von Chinolin, sehr beschleunigt werden. Dabei treten noch in geringer Menge das Tetraphenyldiketocyclobutan (Schmp. 244° aus Benzol) und in Hauptmenge ein weiteres Polymeres von noch unaufgeklärter Konstitution vom Schmp. 176° auf. Erhitzt man reines Keten auf 250°, so verharzt es dabei vollständig. Beim Erhitzen verdünnter Diphenylketendämpfe auf ca. 700° bilden sich Kohlenoxyd und Diphenylmethylen, welch letzteres sich in Fluoren umlagert.

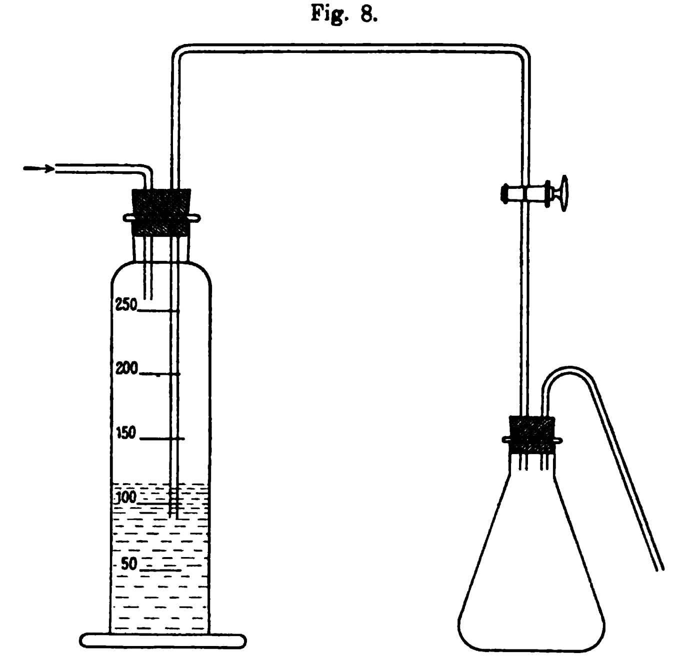
Da das Diphenylketen leicht in größeren Mengen zu erhalten ist, und da es sich ferner nur schwer polymerisiert, dabei aber doch ein sonst sehr reaktionsfähiges Keten darstellt, so ist es sehr geeignet, um das Verhalten der Ketengruppe zu studieren, und es ist daher von allen Ketenen am eingehendsten untersucht worden.

Um aus einem Vorrat von Ketenlösung leicht kleinere Portionen zu einzelnen Versuchen entnehmen zu können, diente der nachstehende Apparat. Die Lösung, deren Gehalt man entweder durch Titration, oder durch Zusatz von Anilin und Wägen des ausgeschiedenen Diphenylacetanilids bestimmen kann, befindet sich in einem Meßzylinder, und mittels Kohlensäure (Wasserstoff usw.) können bestimmte abgemessene Mengen der Lösung in einen Kolben übergedrückt werden, in dem die Reaktion vorgenommen werden soll.

Mittels des Diphenylketens wurde eine große Reihe Alkohole, primärer und sekundärer Amine in Diphenylessigsäurederivate übergeführt; ferner wurde die Anlagerung von ungesättigten Körpern untersucht. In verdünnter Petrolätherlösung addiert sich das Keten sehr leicht an Nitrosobenzol, Nitrosodimethylanilin, Thiobenzophenon, Chinon, Chinolin und Schiffsche Basen.

Um z. B. ein β-Lactam herzustellen, läßt man zu der ätherischen Lösung des Benzylidenanilins die berechnete Menge der Ketenlösung zufließen, wobei unter Erwärmen Reaktion eintritt und sich das Anlagerungs-

Fig. 8.



produkt, das β-Lactam der Triphenylanilidopropionsäure, in weißen Nadeln (Schmp. 159—160° aus Eisessig) ausscheidet, die nach 12stündigem Stehen abfiltriert werden.

In anderen Fällen ist es nötig, bei höherer Temperatur zu arbeiten, und man bringt dann das Keten in höhersiedenden Lösungsmitteln mit den betreffenden Reagenzien zur Einwirkung.

Zur Darstellung des Tetraphenylchinodimethans [1]) z. B. kocht man eine Xylollösung von Diphenylketen, die man direkt aus Benzilhydrazon durch Behandeln desselben mit Quecksilberoxyd in Xylol herstellen kann, nach Zusatz von 1/2 Mol. Chinon bis zum Beenden der Kohlensäureentwicklung, also ca. 1/2 Stunde. Beim Erkalten krystallisiert der chinoide Kohlenwasserstoff in schönen Blättchen aus. In ähnlicher

[1]) Thiele u. Balhorn, Ber. 37; 1463 [1909].

Weise kann aus Diphenylketen und Dibenzalaceton in kochender Toluollösung das Diphenylmethylen-diphenylpentadien [1]), ein gelber Kohlenwasserstoff vom Schmp. 173 bis 174° (aus Essigester), erhalten werden.

Will man auf wenig reaktionsfähige Körper Diphenylketen ohne Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur einwirken lassen, so empfiehlt es sich, statt des empfindlichen, reinen Ketens das beständige Diphenylketen-Chinolin anzuwenden.

Letzteres wird leicht erhalten [2]), wenn man eine Lösung von ca. 19 g Keten in 100 ccm Petroläther mit einer Lösung von 10 g Chinolin in 50 ccm Aether stehen läßt. Nach einigen Stunden scheidet sich das Keten-Chinolin (Schmp. 121—122°) in schwach gelb gefärbten Krystalldrusen aus, es wird nach eintägigem Stehen abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Ausbeute ca. 85 % der Theorie.

Durch Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 100—150° wurden aus Azobenzol und von einer großen Anzahl von Carbonylverbindungen Reaktionsprodukte mit Diphenylketen hergestellt.

In vielen Fällen ist es nötig, Diphenylketen in ganz reinem Zustand anzuwenden. Man bringt dann das Keten, das in einem dünnwandigen Röhrchen eingeschmolzen ist, und die betreffende Substanz (event. ebenfalls eingeschmolzen) in ein Bombenrohr, zieht dieses kapillar aus und füllt es durch öfteres Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure mit diesem Gas, schmilzt es zu und bringt durch Zertrümmern der Röhrchen das Keten mit dem Reagens zusammen. Nach dieser Methode wurde aus Oxalylchlorid und Diphenylketen das Diphenylmalonsäurechlorid gewonnen. (Schmp. 46° aus Petroläther.)

Bei allen Versuchen ist Luft sorgfältig auszuschließen, denn das reine Keten autoxydiert sich momentan bei Berührung mit Luft unter Verharzung, und auch Ketenlösungen werden nach wenigen Minuten infolge Ausscheidung von Autoxydationsprodukten trüb. Die Autoxydation des Diphenylketens führt außer zu Benzophenon und Kohlensäure zu einem Gemisch von Ketenoxyden, amorphen weißen Substanzen. Erfolgt die Einwirkung von Sauerstoff auf eine kochende Benzollösung, so erhält man außerdem in geringer Menge Benzilid.

Diphenylenketen [3]).

Zur Darstellung dieses Ketens geht man vom Phenanthrenchinon aus, verwandelt dieses durch Kochen mit Natronlauge in Diphenylenglycolsäure (Ausbeute 70—75 %) und chloriert diese Säure mit Phosphorpentachlorid. Das Diphenylenchloressigsäurechlorid kann man mit Zink reduzieren, einfacher schüttelt man eine Lösung des Chlorids in absolutem Aether 3 Tage lang mit Quecksilber und gewinnt so eine Ketenlösung, die nach dem Abfiltrieren des Quecksilberchlorürs sofort zur Darstellung von Additionsprodukten Verwendung finden kann.

Um reines Keten zu gewinnen, saugt man das Lösungsmittel ab und krystalli-

---

[1]) Staudinger, Ber. 41; 1496 [1908].

[2]) St., Ann. 356; 105 [1907].

[3]) St., Ber. 39; 3062 [1906]. Ferner nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Anthes, Karlsruhe.

siert das rohe Diphenylenketen aus niedrigsiedendem Petroläther um, wobei man es in schönen, tief goldgelben Spießen gewinnt, die bei 90° zu einer granatroten Flüssigkeit schmelzen. Das Keten ist in Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwerer löslich. Bei Zimmertemperatur scheint das Keten beständig zu sein, doch wurde seine Polymerisation noch nicht näher untersucht.

Das Experimentieren mit diesem Keten ist durch seine große Reaktionsfähigkeit mit Luftsauerstoff, hauptsächlich mit Luftfeuchtigkeit, außerordentlich erschwert. Wenn die Gefäße und die Reagenzien nicht peinlich getrocknet sind, so wird das Keten zum Teil in Diphenylenessigsäureanhydrid umgewandelt. Durch größere Mengen von Wasser geht es in Diphenylenessigsäure über.

Gerade wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit ist dieser Körper das interessanteste Keten. Es verbindet sich in verdünnter Petrolätherlösung fast momentan mit Chinon, Dibenzalaceton, Dimethylamidobenzaldehyd, Benzylidenanilin, Nitrosobenzol und Azobenzol. Die Additionsprodukte sind zum Teil unbeständig und schwer rein darzustellen. Bei Zusatz zu einer ätherischen Lösung von Chinolin fällt sofort das Diphenylenketen-Chinolin als weißer Niederschlag vom Schmp. 154—155° aus, das gegen Wasserdampf äußerst empfindlich ist und damit unter Bildung von diphenylenessigsaurem Chinolin zerfällt.

Die weitere Untersuchung gerade dieses Ketens dürfte noch zu interessanten Resultaten führen.

Literaturnachweis.

A. Bistrzycki und A. Landtwing, Das Verhalten einiger höherer Fettsäuren beim Erhitzen, Ber. 42; 4720 [1909].
O. Diels und B. Wolf, Ueber das Kohlensuboxyd I, Ber. 39; 689 [1906].
— und G. Meyerheim, Ueber das Kohlensuboxyd II, Ber. 40; 355 [1907].
— und P. Blumberg, Ueber das Kohlensuboxyd III, Ber. 41; 82 [1908].
— und L. Lalin, Ueber das Kohlensuboxyd IV, Ber. 41; 3426 [1908].
J. Schmidlin und M. Bergmann, Darstellung des Ketens aus Aceton, Ber. 43; 2821 [1910].
G. Schroeter, Ueber die Hofmann-Curtiussche, die Beckmannsche und die Benzilsäureumlagerung, Ber. 42; 2336 [1909].
— Ueber Umlagerungen, Ber. 42; 3356 [1909].
H. Staudinger, Ketene, eine neue Körperklasse, Ber. 38; 1735 [1905].
— und H. W. Klever, 2. Dimethylketen, Ber. 39; 968 [1906].
— 3. Diphenylenketen, Ber. 39; 3062 [1906].
— 4. Reaktionen des Diphenylketens, Ber. 40; 1145 [1907].
— und H. W. Klever, 5. Reaktionen des Dimethylketens, Ber. 40; 1149 [1907].
— und H. W. Klever, 6. Keten, Ber. 41; 594 [1908].
— und H. W. Klever, 7. Einteilung der Ketene, Ber. 41; 906 [1908].
— und H. W. Klever, Keten, Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren N. Th. Wilsmore u. A. W. Stewart, Ber. 41; 1516 [1908].
— 8. Darstellung chinoider Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen, Ber. 41; 1355 [1908].
— 9. Gefärbte Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen, Ber. 41; 1493 [1908].
— und E. Ott, 10. Malonsäurehalbchloride, Malonsäureanhydride und ihre Ueberführung in Ketene, Ber. 41; 2208 [1908].
— und St. Bereza, 11. Neue Bildungsweisen des Kohlensuboxyds, Ber. 41; 4461 [1908].
— und J. Kubinsky, 12. Zur Darstellung des Ketens, Ber. 42; 4213 [1909].
— 13. Ueber die Einwirkung von Diphenylketen auf carbonylhaltige Verbindungen, Ber. 42; 4249 [1909] unter Mitarbeit von Herrn J. Buchwitz.
— und St. Bereza, 14. Aethylketencarbonsäureester, Ber. 42; 4908 [1909].
— und S. Jelagin, 15. Einwirkung von Diphenylketen auf Nitrosoverbindungen, Ber. 44; 365 [1911].
— 16. Ueber Bildung und Spaltung von Vierringen, Ber. 44; 521 [1911] unter Mitarbeit der Herren Dr. St. Bereza, cand. chem. Modrzejewski, Dipl.-Ing. J. Mayer, Dr. H. Göller.
— 17. Phenylketen und Methylketen, Ber. 44; 533 [1911], unter Mitarbeit der Herren Dr. St. Bereza, Dr. H. W. Klever und Dipl.-Ing. J. Mayer.
— 18. Ueber die Zersetzung der Benzilsäure, Ber. 44; 543 [1911], unter Mitarbeit der Herren Dipl.-Ing. M. Schöller und Dr. H. Göller.
— 19. Ueber Bildung und Darstellung des Diphenylketens, Ber. 44; 1619 [1911].
— und K. Clar, 20. Versuche zur Darstellung von Chinoketenen, Ber. 44; 1623 [1911].
— und E. Ott, 21. Versuche zur Darstellung von Allenketenen, Ber. 44; 1633 [1911].
— und O. Kupfer, 22. Versuche zur Darstellung von Phenyl-methoxy-keten, Ber. 44; 1638 [1911].

H. Staudinger und K. Clar u. E. Czako, 23. Ueber die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms gegen Metalle, Ber. 44; 1640 [1911].
— Zur Kenntnis der Ketene I, Ann. 356; 51 [1907].
— und H. W. Klever u. P. Kober, II. Ueber Dimethylketen-Basen, Ann. 374; 1 [1910].
— und St. Bereza, III. Einwirkung von Diphenylketen auf Chinone, Ann. 380; 243 [1911].
— und L. Ruzicka, IV. Phenylmethylketen, Ann. 380; 278 [1911].
— und N. Kon, V. Ueber die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls, Ann. 384; 38 [1911].
E. Wedekind, Ueber das Verhalten einiger Säurechloride bei der Chlorwasserstoffentziehung (1. Mitt.), Ann. 323; 246 [1902].
— und Häußermann, Weißwange u. Miller, Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion (6. Mitt.), Ann. 378; 261 [1910].
— und W. Weißwange, Ueber die Synthese eines Diketons der Cyclobutanreihe (2. Mitt.), Ber. 39; 1631 [1906].
— und Häußermann, Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion (3. Mitt.), Ber. 41; 2297 [1908].
— und M. Miller, Ueber Keteniumverbindungen (4. Mitt.), Ber. 42; 1269 [1909].
— und M. Miller, Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diketo-tetramethylcyclobutan (5. Mitt.), Ber. 43; 834 [1910].
— und D. Schenk, Ueber das Verhalten von Sulfochloriden gegen starke Tertiärbasen (7. Mitt.), Ber. 44; 198 [1911].
— und M. Miller, Ueber einen Kohlenwasserstoff der Cyclobutanreihe (8. Mitt.), Ber. 44; 3285 [1911].
N. Th. M. Wilsmore und Stewart, Keten, Journ. Chem. Soc. 91; 1938 [1907]. Nature 1907; 75; 510. Proc. Chem. Soc. 23; 229 [1907].
— und Chick, Einige Reaktionen des Ketens, Proc. Chem. Soc. 24; 77 [1909].
— und A. W. Stewart, Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Staudinger u. Klever, Ber. 41; 1025 [1908].
— und Chick, Acetylketen, ein Polymeres des Ketens, Journ. Chem. Soc. 93; 946 [1908]. Proc. Chem. Soc. 24; 100 [1909].
— und St. Deakin, Einige Reaktionen des Ketens; Vereinigung mit Cyanwasserstoffsäure, Journ. Chem. Soc. 97; 1969 [1910].
— und F. Chick, Die Polymerisation des Ketens, Cyclobutan-1,3-dion („Acetylketen"), Journ. Chem. Soc. 97; 1978 [1910].

Alphabetisches Sachregister.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

